

5/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014518555

WPI Acc No: 2002-339258/200237

XRAM Acc No: C02-097346

Hair styling composition, e.g. gel, comprises acrylic polymer(s) consisting of units derived from n-butyl acrylate monomers, and monomer(s) comprising hydroxy ethyl (meth)acrylate, or hydroxy propyl acrylate monomers

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA)

Inventor: ROLLAT-CORVOL I; SAMAIN H

Number of Countries: 096 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200209656	A2	20020207	WO 2001IB1568	A	20010712	200237 B
KR 2003017652	A	20030303	KR 2003701084	A	20030124	200345
BR 200113020	A	20030708	BR 200113020	A	20010712	200364
			WO 2001IB1568	A	20010712	
EP 1353627	A2	20031022	EP 2001958297	A	20010712	200370
			WO 2001IB1568	A	20010712	
MX 2003000701	A1	20030601	WO 2001IB1568	A	20010712	200418 N
			MX 2003701	A	20030123	
JP 2004521860	W	20040722	WO 2001IB1568	A	20010712	200448 N
			JP 2002515211	A	20010712	
AU 2001280017	B2	20040708	AU 2001280017	A	20010712	200470

Priority Applications (No Type Date): US 2000627055 A 20000727; MX 2003701 A 20030123; JP 2002515211 A 20010712

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 200209656 A2 E 23 A61K-007/00

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

KR 2003017652 A A61K-007/11

BR 200113020 A A61K-007/00 Based on patent WO 200209656

EP 1353627 A2 E A61K-007/00 Based on patent WO 200209656

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

MX 2003000701 A1 A61K-007/00 Based on patent WO 200209656

JP 2004521860 W 39 A61K-007/11 Based on patent WO 200209656

AU 2001280017 B2 A61K-007/00 Previous Publ. patent AU 2001280017
Based on patent WO 200209656

Abstract (Basic): WO 200209656 A2

NOVELTY - A reshapable hair styling composition comprises acrylic polymer(s) consisting of units derived from:

(a) n-butyl acrylate monomers; and

(b) monomer(s) comprising 2-hydroxy ethyl (meth)acrylate, or hydroxy propyl acrylate monomers.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(A) an aerosol device comprising a dispenser, and vessel for

BEST AVAILABLE COPY

containing the above-mentioned composition, and propellant(s); and

(B) a method of treating hair comprising applying the above-mentioned composition to the hair before, during, or after the shaping of the hairstyle.

USE - The composition is used as mousse, gel, or lotion for hair styling. It may be in the form of shampoos, hair rinses, permanent waving compositions, waving compositions, hair die compositions, hair straightening compositions, hair fixing products, or hair styling gel products.

ADVANTAGE - The composition provides reshapable effect, preferably hair styling that can be restored or modified without applying a new material or heat. It provides long-lasting styling effect, such as 10-24 hours.

pp; 23 DwgNo 0/0

Title Terms: HAIR; STYLE; COMPOSITION; GEL; COMPRISE; ACRYLIC; POLYMER;
CONSIST; UNIT; DERIVATIVE; N; BUTYL; ACRYLATE; MONOMER; MONOMER; COMPRISE
; HYDROXY; ETHYL; METHO; ACRYLATE; HYDROXY; PROPYL; ACRYLATE; MONOMER

Derwent Class: A14; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/00; A61K-007/11

International Patent Class (Additional): C08L-033/08

File Segment: CPI

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-521860

(P2004-521860A)

(43) 公表日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

A61K 7/11

C08L 33/08

F I

A61K 7/11

C08L 33/08

テーマコード (参考)

4C083

4J002

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2002-515211 (P2002-515211)
 (86) (22) 出願日 平成13年7月12日 (2001.7.12)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年1月27日 (2003.1.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2001/001568
 (87) 国際公開番号 WO2002/009656
 (87) 国際公開日 平成14年2月7日 (2002.2.7)
 (31) 優先権主張番号 09/627,005
 (32) 優先日 平成12年7月27日 (2000.7.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 391023932
 ロレアル
 LOREAL
 フランス国パリ, リュ. ロワイヤル 14
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 昭男
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリルエマルションを含む再整髪可能なヘアスタイリング組成物

(57) 【要約】

再整髪可能なヘアスタイリング組成物に関し、(a) n-ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニット、および (b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのモノマーから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを、髪に適した化粧用媒体中に含み、再整髪可能効果を与えることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(α) η-ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニット、および(b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのモノマーから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを、髪に適した化粧品用媒体中に含み、再整髪可能効果を与える、再整髪可能なヘアスタイリング組成物。

【請求項2】

(α) η-ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニット、および(b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのモノマーから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを含む少なくとも一つのエマルジョンを、髪に適した化粧品用媒体中に含み、再整髪可能効果を与える、請求項1記載の再整髪可能なヘアスタイリング組成物。

【請求項3】

少なくとも一つの付加的なポリマーをさらに含む、請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】

前記少なくとも一つの付加的なポリマーが、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性および双性イオン性ポリマーから選択される、請求項3記載の組成物。

【請求項5】

前記(α)のユニットがポリマーの約50から約90重量%の量で存在し、かつ前記(b)のユニットがポリマーの約10から約50重量%の量で存在する、請求項1または2記載の組成物。

【請求項6】

前記少なくとも一つのアクリルポリマーが、少なくとも一つの共重合可能なモノマーから誘導されるユニットをさらに含む、請求項1または2記載の組成物。

【請求項7】

前記少なくとも一つの共重合可能なモノマーが、(i) アルキルアクリレートモノマー、(ii) 極性モノマー、および(iii) エチレン性不飽和フリーラジカル重合可能モノマーから選択される、請求項6記載の組成物。

【請求項8】

少なくとも一つの共重合可能なモノマーから誘導されるユニットが、ポリマーの約50重量%までの量で存在する、請求項6記載の組成物。

【請求項9】

前記少なくとも一つのエマルジョンが、少なくとも一つの多官能性架橋剤をさらに含む、請求項2記載の組成物。

【請求項10】

前記少なくとも一つのアクリルエマルジョンが、7以下のpHを有する、請求項2記載の組成物。

【請求項11】

前記少なくとも一つのアクリルエマルジョンが、約-100から約15℃の範囲のT_gを有する、請求項2記載の組成物。

【請求項12】

防腐剤、香料、UV遮蔽剤、活性ヘアケア剤、可塑剤、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性、および双性イオン性界面活性剤、シリコーン流体のようなヘアコンディショニング剤、脂肪エステル、脂肪アルコール、長鎖炭化水素、皮膚軟化剤、潤滑剤、およびラノリン化合物のような浸透剤、タンパク質加水分解物、および他のタンパク質誘導体、染料、毛髪用染料、脱色剤、還元剤、pH調節剤、サンスクリーン剤、防腐剤、増粘剤、および香料から選択される、化粧品に慣例的な、少なくとも一つの他の成分をさらに含む、請求項1または2記載の組成物。

【請求項13】

(i) 請求項1ないし12のいずれか一項に記載の少なくとも一つの組成物であって、再整髪可能効果を与える組成物を含む液相を含むエアソール組成物；および少なくとも一つの噴射剤を収容する容器；および(ii) ディスペンサーを含む、エアソールデバイス。

【請求項14】

ヘアスタイル形成の前、最中、または後に、請求項1ないし12のいずれか一項に記載の組成物であって再整髪可能効果を与える組成物を、髪に適用することを含む、髪を化粧的に処理する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、再整髪可能なヘアスタイリング組成物に関する。ヘアスタイルを固定することは、ヘアスタイリングにおいて重要な要素であり、既に行われた整髪を維持し、または同時に髪を整え、固定することを伴う。

【0002】

本発明によれば、用語「ヘアスタイリング組成物」は、ヘアスタイリングを行うために使用することのできるあらゆる種類のヘア組成物に関する。例えば、固定組成物、シャンパー、コンディショナー、パーマメントウェービング組成物、ヘアケア製品、ヘアトリートメント製品である。

【0003】

20

【従来の技術】

ヘアスタイルを整え、および／または維持するために化粧品市場で最も一般的なヘアスタイリング組成物は、通常アルコールまたは水をベースとする溶剤、および通常ポリマー樹脂である一以上の物質を含むスプレー組成物である。ポリマー樹脂の機能の一つは、髪と髪との連結を形成することであり、種々の化粧用アジュバントとの混合物において当該物質は固定剤とも呼ばれている。この溶液は、噴射剤によって加圧されている適当なエアソール容器、またはポンプフラスコのいずれかに、通常収容されている。

【0004】

他の既知のヘアスタイリング組成物は、スタイリングジェルおよびムースを含み、これらは一般に、髪にブラシをかけ、またはセットする前に、湿った髪に適用される。慣習的なエアソールラッカーとは対称的に、これらの組成物には、それらの適用前に成形された形に髪を固定できないという不都合がある。実際、これらの組成物は本質的に水性であり、それらの適用によって髪は湿り、従って、ヘアスタイルの最初の形を維持できない。従って、ヘアスタイルを整え、固定するためには、引き続いてブラッシングおよび／または乾燥を行うことが必要である。かかるヘアスタイリング組成物の全てに、スタイリングおよび固定の作業を再び始めることなく、当初形成したヘアスタイル以外の望ましい形へと、ヘアスタイルを後から変更できないという同一の不都合がある。さらに、種々のストレスのもとで、ヘアスタイルは簡単に変更できない望ましくないパーマメントセットになる傾向がある。スタイリング過程においても、髪のとかし易さおよび柔らかい髪の雰囲気といったヘアコンディショニングの利点が望まれる。

30

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題および課題を解決するための手段】

本発明の主題は、髪に適した化粧用媒体中に、(a) n-ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニットおよび(b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、およびヒドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのモノマーから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを含む再整髪可能なヘアスタイリング組成物である。

【0006】

本発明の別の主題は、髪に適した化粧用媒体中に、(a) n-ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニット、および(b) 2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒド

50

ロキシエチルメタクリレート、およびビドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのものから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを含む少なくとも一つのエマルジョンを含む再整髪可能なヘアスタイリング組成物である。

【0007】

用語「再整髪可能な (reshapable)」ヘアスタイリング組成物は、新たな物質または熱を加えることなく、元に戻すまたは変更することのできるスタイリングを提供するヘアスタイリング組成物を意味する。例えば、垂れ下がりまたはセットの崩れ (髪の毛の乱れ) の際に、ヘアスタイルを元に戻すまたは変更するために、水または任意の形態の固定剤のような新たな物質、または熱を何も必要としない。このように、「再整髪可能な」効果を提供することは、新たな物質または熱を加えることなく、元に戻すまたは変更することのできるヘアスタイリングを提供することの意味する。当該組成物の効力は、10から24時間ほど長く持続し、持ちの良いスタイリング効果をもたらす。再整髪可能であることと同義とし得る別の用語は、復帰可能 (repositionable)、再生可能 (remoldable)、スタイル変更可能 (restyleable)、および改変可能 (remodelable) であることを含む。

【0008】

ここで使用される用語、「エマルジョン」は、懸濁状態に維持された二つ以上の混合することのできない液体の安定した混合物を意味する。全てのエマルジョンは、連続相および分散相を含む。

【0009】

ここで使用される用語、多官能性架橋剤は、1より大きい、例えば、1.8より大きい、およびさらには約2.0以上といった、平均的官能性を有する架橋剤を意味する。しかし、平均的官能性は、約6より小さく、例えば約4より小さく、およびさらには約3以下ある。

【0010】

本発明のある実施態様において、少なくとも一つのエマルジョンは、(a) 約50から約90重量%、例えば約70から約90重量%といった、 α -ブチルアクリレートモノマーから誘導されるユニット、および (b) 約10から約50%、例えば約10から約30重量%といった、2-ビドロキシエチルアクリレート、2-ビドロキシエチルメタクリレート、およびビドロキシプロピルアクリレートモノマーから選択される少なくとも一つのものから誘導されるユニットを含む少なくとも一つのアクリルポリマーを含む。

【0011】

ある実施態様において、少なくとも一つのエマルジョンは、少なくとも一つの共重合可能なモノマーから誘導されるユニットを約50重量%までさらに含む、少なくとも一つのアクリルポリマーを含む。少なくとも一つの共重合可能なモノマーは、(i) アルキルアクリレートモノマー、(ii) 極性モノマー、および (iii) エチレン性不飽和フリーラジカル重合可能なモノマーから選択されてもよい。アルキルアクリレートモノマーは、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよびそれらの混合物を含んでもよい。別の実施態様において、共重合可能なアルキルアクリレートモノマーから誘導されるユニットは、約30重量%までの範囲で存在する。有用な極性モノマーはアクリル酸；メタクリル酸；イタコン酸；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカプロラクタム；N,N-ジメチルアクリルアミドおよびN-オクチルアクリルアミドのような置換されたアクリルアミド (メタクリルアミド)；ジメチルアミノエチルメタクリレート；アクリロニトリル；2-カルボキシエチルアクリレート；マレイン酸無水物；およびそれらの混合物を含む。有用な極性モノマーの別の例は、Sartomer Co. より入手可能なCD553という商品名のメトキシポリエチレングリコール550モノアクリレートである。有用なエチレン性不飽和フリーラジカル重合可能なモノマーは、スチレン、およびビニルアセタート、ビニルプロピオナートのようなC1-C4ビニルエステル、および

10

20

30

40

50

それらの混合物を含む。さらに別の実施態様において、共重合可能なエチレン性不飽和フリーラジカル重合可能モノマーから誘導されるユニットは、約30重量%までの範囲で存在する。

【0012】

多官能性架橋剤が、もし含まれるならば、アクリルポリマーのモノマー成分と共重合可能であってもよく、または重合したラテックス産物に添加されてもよい。共重合可能な架橋剤の例は、ジビニルベンゼン；1, 2-エチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、1, 8-オクタンジオールジアクリレート、および1, 12-ドデカンジオールジアクリレートから選択されるようなアルキルジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレートおよびペンタエリトリールテトラアクリレートのようなアルキルトリアクリレートおよびテトラアクリレート；4-アクリルオキシベンゾフェノンのようなモノエチレン性不飽和芳香族ケトン；およびそれらの混合物から選択される共重合可能な架橋剤を含むが、それらに限定されない。ある実施態様において、共重合可能な架橋剤は、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレートである。

【0013】

後添加 (Post-additive) の架橋剤も使用してもよい。後添加の架橋剤の例は、1, 1'-(1, 3-フェニレンジカルボニル)ビス[2-メチルアジリジン]、2, 2, 4-トリメチルアジボイルビス[2-エチルアジリジン]、1, 1'-アゼラオイルビス[2-メチルアジリジン]、および2, 4, 6-トリス(2-エチル-1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジンのような多官能性アジリジンアミド；および銅、亜鉛、ジルコニウム、およびクロムのような金属イオン架橋剤を含むが、それらに限定されない。ある実施態様において、金属イオン架橋剤は、商品名TYZOORで市販され、E. I. du Pont de Nemours & Co. より商業上入手可能なオルトチタン酸のキレート化したエステルから選択される。別の実施態様において、TYZOORは、チタンアセチルアセトナートであるTYZOOR AAである。

【0014】

架橋剤は、使用時に、(a)および(b)のモノマーおよび、存在する場合には共重合可能なモノマーの100重量部をベースとする共重合可能なエマルジョン混合物の、約10重量部まで、典型的には約0.1から約2重量部を含む。

【0015】

本発明のアクリルエマルジョンを調製するのに有用な水溶性および油溶性の開始剤は、熱にさらした際に、n-ブチルアクリレートモノマー、ヒドロキシアルキルアクリレート(メタクリレート)モノマー、および任意のコモノマーおよび架橋剤成分の共重合を起こすフリーラジカルを生成する開始剤である。ある実施態様においては、水溶性の開始剤が好ましい。適切な水溶性の開始剤は、カリウム過硫酸塩、アンモニウム過硫酸塩、ナトリウム過硫酸塩、およびそれらの混合物；上記過硫酸塩の反応産物のような酸化還元開始剤およびメタ亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムから選択されるような還元剤；および4, 4'-アソビス(4-シアノ吉草酸)およびその可溶性塩(例えばナトリウム、カリウム)から選択されるものを含むが、それらに限定されない。別の実施態様において、水溶性の開始剤はカリウム過硫酸塩である。

【0016】

適切な油溶性開始剤は、VAZO 64(2, 2'-アソビス(イソブチロニトリル)およびVAZO 52(2, 2'-アソビス(2, 4'-ジメチルペンタンニトリル))、(両者はE. I. du Pont de Nemours & Co. より入手可能である)のようなアソ化合物；およびベンゾイル過酸化物、ラウロイル過酸化物のような過酸化物、およびそれらの混合物から選択されるものを含むが、それらに限定されない。ある実施態様において、油溶性熱的開始剤は(2, 2'-アソビス(イソブチロニトリル))である。使用時に、開始剤は、全ての共重合可能な混合物の100重量部をベースとして、約0.05から約1重量部、また約0.1から約0.5重量部を含んでもよい。

【0017】

共重合可能な混合物は、鎖転移剤を任意にさらに含んでもよい。有用な鎖転移剤の例は、炭素テトラブロマイド (carbon tetrabromide)、アルコール、メルカフタン、およびそれらの混合物から選択されるものを含むが、それらに限定されない。ある実施態様において、鎖転移剤は、イソオクチルチオグリコラートおよび炭素テトラブロマイドから選択される。エマルジョン混合物は、全ての共重合可能な混合物の100重量部をベースとして、約0.5重量部まで、一般には約0.01重量パーセントから約0.5重量部まで、もし使用するならば、約0.05重量部から約0.2重量部までを含んでもよい。

【0018】

エマルジョン技法を介した重合は、乳化剤（これは乳化剤 (emulsifying agent) または界面活性剤とも称されてもよい）の存在を要してもよい。本発明によって有用な乳化剤は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、およびそれらの混合物から選択される乳化剤を含む。

【0019】

有用なアニオン性界面活性剤は、その分子構造が、約C6-から約C12-のアルキル、アルキルアリール、および/またはアルケニル基から選択される少なくとも一つの疎水性の部分、およびスルファート、スルホナート、ホスファート、ポリオキシエチレンスルファート、ポリオキシエチレンスルホナート、ポリオキシエチレンホスファート等、およびかかる基の塩から選択される少なくとも一つのアニオン性基を含むものを含むが、それらに限定されない。前記塩は、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、第三級アミノ塩等から選択される。有用なアニオン性界面活性剤の代表的な商業的な例は、POLYSTEP B-3としてStepan Chemical Co. より入手可能なラウリル硫酸ナトリウム；POLYSTEP B-12としてStepan Chemical Co. より入手可能なラウリルエーテル硫酸ナトリウム；SIPONATE DS-10としてRhône-Poulencより入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム；およびMAZON SAM-211としてPPG Industriesより入手可能なアルキレンポリアルコキシアンモニウムスルファートを含む。

【0020】

有用な非イオン性界面活性剤は、その分子構造が、有機脂肪族またはアルキル芳香族疎水性部分とエチレンオキシドのような親水性アルキレンオキシドとの縮合産物を含むものを含むが、それらに限定されない。有用な非イオン性界面活性剤のHLB（親水性-脂肪親和性バランス）は、約10以上、約10から約20である。界面活性剤のHLBは、界面活性剤の親水性（水に親しむまたは極性）基および脂肪親和性（油に親しむまたは非極性）基の大きさおよび強度のバランスの表れである。本発明に有用な非イオン性界面活性剤の商業的な例は、それぞれIGEPAL CAまたはCOシリーズとしてRhône-Poulencより入手可能なノニルフェノキシまたはオクチルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール；TERGITOL 15-SシリーズとしてUnion Carbideより入手可能なC11-C15第二級アルコールエトキシラート；および界面活性剤のTWEENシリーズとしてICI Chemicalsより入手可能なポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを含むが、それらに限定されない。

【0021】

ある実施態様において、本発明のエマルジョン重合は、アニオン性界面活性剤の存在下で実行される。乳化剤の濃度の有用な範囲は、全てのモノマーの全重量をベースとして、約0.5から約8重量パーセント、好ましくは約1から約5重量パーセントである。

【0022】

本発明のアクリルエマルジョンはまた、一以上の慣用的な添加物を含んでもよい。好ましい添加物は、可塑剤、染料、充填剤、酸化防止剤、およびUV安定剤を含む。かかる添加物は、組成物の再整髪可能な特性に不利な影響を与えなければ、使用することができる。

【0023】

10

20

30

40

50

ある実施態様において、本発明のアクリルエマルションは、半連続的なエマルションの重合プロセスによって調製される。当該プロセスにおいて、フラスコを脱イオン（DI）水、界面活性剤、*n*-ブチルアクリレートモノマー、ヒドロキシアルキルアクリレート（メタクリレート）（*b*）モノマー、および共重合可能なモノマー、多官能性架橋剤、鎖転移剤、PH調節剤、および他の添加剤のような任意の成分を含むシード（Seed）モノマー混合物で満たす。当該混合物を攪し、窒素ブランケットのような不活性雰囲気下で加熱する。当該混合物が、誘導温度、一般に約50℃から約70℃に達した際、第一開始剤を、重合を起すために添加し、当該反応が発熱を可能にする。シード反応の完了後に、バッチの温度はその後、約70℃から約85℃のフィード反応温度に上昇する。フィード反応温度において、DI水、界面活性剤、*n*-ブチルアクリレートモノマー、ヒドロキシアルキルアクリレート（メタクリレート）（*b*）モノマー、および共重合可能なモノマー、多官能性架橋剤、鎖転移剤、および他の添加剤のような任意の成分を含むモノマープレエマルションを、攪したフラスコに、一般に2から4時間に渡って添加し、その間温度を維持する。フィード反応の最後に、使用するならば、第二の開始剤を反応物に添加して、ラテックス中の残りのモノマーをさらに低減させる。さらに1時間加熱後、混合物を室温（約23℃）に冷却し、ラテックスを評価のために集める。

【0024】

この方法を使用して調製したラテックスのPHは、一般に約2から約3である。ラテックスの酸性度は、塩基性溶液（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等）または緩衝液（例えば重炭酸ナトリウム等）のようなPH調節剤を使用して、ラテックス形成後に、より少ない酸性濃度へと変更できる。ある実施態様においては、PHは7以下である。別の実施態様において、PHは2から6の範囲である。

【0025】

本発明のある実施態様において、アクリルポリマーは、エマルションおよび/または組成物において中和してもよい。適切な中和剤は、アミノメチルプロパノール、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、第一級、第二級および第三級アミン、アンモニアゴム、それらの誘導体およびそれらの組合せのような、有機、無機、および有機無機ベースから選択されてもよい。

【0026】

本発明のある実施態様は、髪に適した化粧用媒体中に、少なくとも一つのアクリルポリマーを含む少なくとも一つのエマルションを含む再整髪可能なヘアスタイリング組成物であって、繊維への適用および乾燥後にスタイリング物質をもたらす組成物を提供する。

【0027】

本発明のさらなる主題は、髪を処理する方法を提供することであり、本発明にかかると組成物を、ヘアスタイル形成の前、最中、または後に髪に適用することとを特徴とする。

【0028】

本発明の別の実施態様において、アクリルは約-100から約15℃の範囲のガラス転移温度（T_g）を有する。本発明によると、アクリルのT_gは、基体へのアクリルエマルションの適用および乾燥の後に得られる。ガラス転移温度は、示差走査熱量測定法（DSC）によって測定される。

【0029】

本発明にかかると組成物は、防腐剤；香料；UV遮蔽剤；活性ヘアケア剤；可塑剤；アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性、および双性イオン性界面活性剤；ヘアコンディショニング剤、例えばシリコーン流体、脂肪エステル、脂肪アルコール、長鎖炭化水素、皮膚軟化剤、潤滑剤、およびラノリン化合物のような浸透剤、タンパク質加水分解物、および他のタンパク質誘導体；アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性、および双性イオン性ポリマー；染料；毛髪用染料；漂白剤；還元剤；PH調節剤；サンスクリーン剤；防腐剤；増粘剤；および香料から選択される、化粧品に慣例的な、少なくとも一つの他の成分を含んでもよい。

【0030】

化粧的に許容できる適切な媒体は、選択される適用方法に適合する。媒体は、好ましくは適切な溶剤を含み、それにゲル化剤、フォーミング剤、およびシリコンのような添加剤を添加してもよい。

【0031】

当業者であれば、その再整髪可能なヘアスタイリング特性に不利または実質的に不利な影響を及ぼさないように、媒体の成分のような、本発明にかかる組成物における付加的な成分およびそれらの量を選択する方法を理解しているであろう。

【0032】

本発明にかかる組成物は、気化可能な組成物、ムース、ジェル、またはローションの形態を含む、髪への適用に適した、従来技術から公知のあらゆる形態で提供することができる

10

【0033】

当該組成物は、シャンプー、ヘアリンス、パーマネントウェービング組成物、ウェービング組成物、髪染料組成物、髪をストレートにする組成物、髪固定産物、ヘアスタイリングジェル産物（製品）、髪染色処理の前または後に使用する産物、パーマネントウェービング処理の前または後に使用する産物、髪をストレートにする組成物、髪をストレートにする処理の前または後に使用する産物、および固定フォームを含むが、これらに制限されないあらゆる慣例的な形態をとってもよい。

【0034】

本発明にかかる組成物は、例えばポンプによって気化可能であってもよく、加圧されたエアソール組成物であってもよい。それは、エアソール組成物を気化させるノズルを含む、分配用ヘッド部によって制御される分配バルブによって気化可能であってもよい。本発明にかかる気化可能な組成物は適切な溶剤を含む。都合よく、適切な溶剤は、水および低級アルコールから選択される少なくとも一つの溶剤を含む。本発明によると、用語、低級アルコールはC1-C4脂肪族アルコール、好ましくはエタノールを意味する。

20

【0035】

本発明にかかる気化可能な組成物がエアソール組成物である場合、それは付加的に適切な量の噴射剤を含む。噴射剤は、エアソール組成物の調製に通常使用される、圧縮または液化した気体を含む。適切な気体は、圧縮した空気、二酸化炭素、窒素、およびジメチルエーテル、フッ素化したまたはフッ素化していない炭化水素、およびそれらの混合物のような、組成物において可溶性またはそれ以外の気体を含む。

30

【0036】

本発明は、一方で適切な媒体中に上記の少なくとも一つのヘアスタイリング物質を含む液相（または液分）を、そして他方で噴射剤を含むエアソール組成物を含む容器、および前記エアソール組成物を分配するディスペンサーを含むエアソールデバイスをさらに提供する。

【0037】

本発明はさらに、ケラチン繊維、特に髪を処理する方法を提供し、ここで上記の本発明にかかる組成物はヘアスタイル形成の前、最中、または後に髪に適用される。

【0038】

本発明にかかる組成物は、髪をすすぐ、またはすすがないものとすることができる。

40

【0039】

本発明はさらに、化粧用の再整髪可能なヘアスタイリング製剤における、またはその調製における、上記組成物の使用を提供する。

【0040】

本発明にかかる組成物は、気化可能な組成物、ムース、ジェル、またはローションの形態を含む、髪への適用が適切な従来技術より公知のあらゆる形態で提供できる。

【0041】

アクリルエマルジョンが再整髪可能なヘアスタイリング組成物を提供できるかどうかの決定は、*in vivo*試験によって調べることができる。特に、組成物は、アクリルエマ

50

ルションおよび化粧的に許容できる媒体を含んで調製される。当該媒体は、例えば、水、エタノールのような低級アルコール、およびそれらの混合物から選択されてもよい。当該組成物は、一般に約1重量%から約12重量%の活性物質を含む。当該組成物は、ローションを含む、上記に示されたあらゆる形態をとってもよい。

【0042】

当該組成物がローションの形態をとる場合、例えば、*in vivo*試験は次のとおりに行われる。モデルの髪を洗浄し、二つの対称的な部分、右側および左側に分ける。前記組成物をモデルの頭の片側に適用し、一方、対照用の組成物を頭の他方の側に適用する。対照用の組成物は、例えば、水、現存する商業的製品、または研究中の他の組成物から選択してもよい。美容師が、頭の両側を乾かし、かつスタイリングする。頭の二つの側面を、スタイリング効果、化粧特性、および再整髪可能な効果に関して別々に評価する。例えば、乾燥後、最初のスタイルを取り去るために種々の方向で髪にブラシをかける。その後、最初のスタイルを取り戻すように、髪にブラシをかける。組成物が再整髪可能なヘアスタイリング組成物がどうかを決定するために、スタイルを取り去り、スタイルを取り戻し、スタイルを取り戻す結果を評価する過程を、少なくとも一回以上繰り返す。再整髪可能なヘアスタイリング組成物は、(1)当初のヘアスタイルがブラシをかけた後に取り戻されることを可能にし、かつ(2)ブラシをかけた後に取り戻されるのもよいが、ブラシをかけた後に新しいヘアスタイルを創作することを可能にする。評価される組成物が、シャンプーまたはコンディショナーのような別の形態をとる場合には、*in vivo*試験は当業者によって適切に変更することができる。

【0043】

当業者であれば、全ての製剤が、*in vivo*試験中にあらゆる髪の種類に再整髪可能な効果を付与するのではないことを認識するであろうし、および長さ(短いか長い)、直径(細いか太いか)、構造(巻き毛かストレート)、状態(油っぽい、乾いている、または普通)、および髪が着色、脱色、パーマ、ストレートかどうか等の、髪の様々なパラメーターを考慮して、再整髪可能なヘアスタイリング組成物を製剤化および評価する方法を理解できるであろう。かくして、*in vivo*試験は10から20の異なる個体の試験を要するかもしれない。

【0044】

本発明は、以下の、本発明にかかる組成物の有利な実施態様を構成する非限定的な実施例によっていっそう明らかに理解されるであろう。

【0045】

【実施例】

本発明にかかる髪用組成物を種々のアクリルエマルションを用いて生成した。

【0046】

1) アクリルエマルションの調製

実施例1:

38.40グラムのn-ブチルアクリレート(BA)、7.68グラムの2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、5.12グラムのメチルメタクリレート(MMA)、37.4グラムのDI水および0.5グラムのRHODACAL DS-10(Rhone-Poulencより商業上入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤)を、2000mlの反応器に添加した。当該混合物を室温中で攪拌し、4回ガス抜きした。温度は60℃まで上昇させ、1.29グラムのカリウム過硫酸塩開始剤を添加した。当該反応混合物を、その後70℃まで加熱し、シード反応を完了するために、この温度で20分間維持した。反応温度をさらに80℃まで高めた。80℃で、あらかじめ乳状化したモノマー混合物を、反応器に2時間注ぎ込んだ。このあらかじめ乳状化した混合物は、345.6グラムのBA、69.12グラムのHEA、46.08グラムのMMA、208グラムのDI水および5.29グラムのRHODACAL DS-10を含んでいた。モノマー混合物の注入後、反応を80℃でさらに60分間継続した。

【0047】

実施例 2 :

2000mlの反応器に、37.0グラムのn-ブチルアクリレート(BA)、7.68グラムの2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、10.24グラムのメチルメタクリレート(MMA)、374グラムのDI水および0.5グラムのRHODACAL DS-10(Rhone-Poulencより商業上入手可能なドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤)を添加した。当該混合物を室温下で攪拌し、4回ガス抜きした。温度は60℃まで上昇し、1.29グラムのカリウム過硫酸塩開始剤を添加した。当該反応混合物を、その後70℃まで加熱し、シード反応を完了するために、この温度で20分間維持した。反応温度をさらに80℃まで高めた。80℃で、あらかじめ乳状化したモノマー混合物を、反応器に2時間注ぎ込んだ。このあらかじめ乳状化した混合物は、295.8グラムのBA、69.12グラムのHEA、92.16グラムのMMA、208グラムのDI水および5.29グラムのRHODACAL DS-10を含んでいた。モノマー混合物の注入後、反応を80℃でさらに60分間継続した。

【0048】

2) ヘアスタイリング組成物の調製

ムースまたはローションの形態の本発明にかかる四つのヘアスタイリング組成物を、以下に記載する成分および重量パーセントの量を使用して調製した。二つのうちの二つの対照用の組成物を頭の一方に適用し、かつ、試験組成物を頭の他方に適用して、試験を数人のモデルで行った。組成物は、シャンプー後の湿った髪に適用した。一部のケースで、組成物を適用後にすすぎ落とした。その後、髪を乾かし、ブラシをかけ、評価した。

対照 1 :

AQ1350

4%活性物質

エタノール

20%

水

全体を100%とする量

対照 2 :

水

100%

製剤 A :

実施例 1

4%活性物質

水

全体を100%とする量

【0049】

製剤 A および対照 1 は、適用後すすぎ落とさなかった。製剤 A は、良好な化粧特性(心地よい感触を有する柔らかい髪)を備え、対照よりもいっそう望ましいヘアスタイリングおよび再整髪可能な効果を与えた。

【0050】

製剤 : B

実施例 2

8%活性物質

水

全体を100%とする量

製剤 B および対照 2 は、適用後すすぎ落とした。製剤 B は、非常に良好な化粧特性(心地よい感触を有する柔らかい髪)を備え、対照よりも望ましいヘアスタイリングおよび再整髪可能な効果を与えた。

【0051】

製剤 C :

実施例 1

8%活性物質

水

全体を100%とする量

製剤 C および対照 1 は、適用後すすぎ落とした。製剤 C は、非常に良好な化粧特性(心地よい感触を有する柔らかい髪)を備え、対照よりもいっそう望ましいヘアスタイリングおよび再整髪可能な効果を与えた。

【0052】

製剤 D :

実施例 1

1%活性物質

10

20

30

40

50

水

全体を100%とする量

製剤Dおよび対照1は、適用後すすぎ落とさなかった。製剤Dは、非常に良好な化粧特性（心地よい感触を有する柔らかい髪）を備え、対照よりもいっそう望ましい再整髪可能な効果を与えた。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 February 2003 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/09656 A2

- (51) International Patent Classification: A61K 7/08 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GU, HK, HN, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, SM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (71) International Application Number: PCT/FR00/01548 (84) Designated States (regional): ARIP patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (31) International Filing Date: 12 July 2001 (12.07.2001)
- (32) Priority Data: 05627/05 27 July 2000 (27.07.2000) US
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (72) Inventor: ROLLAT-CORVOL, Isabelle; 9, rue Marcel Keanth, F-75017 Paris (FR); SAMADIN, Henri; 14, rue de Cuvette, F-91570 Brieux (FR).
- (73) Applicant: L'OREAL (FR/FR); 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/09656 A2

(54) Title: RESHAPABLE HAIR STYLING COMPOSITION COMPRISING ACRYLIC EMULSIONS

(57) Abstract: A reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one combination comprising at least one acrylic polymer overlying: (a) units derived from α -hydroxy acrylic monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

WD 02/04/04

PCT/IB01/01568

RESHAPABLE HAIR STYLING COMPOSITION
COMPRISING ACRYLIC EMULSIONS

- 5 The present invention relates to a reshapable hair styling composition.
- Fixing the hairstyle is an important element in hair styling, and involves maintaining a shaping that has already been carried out, or in simultaneously shaping and fixing the hair.
- In accordance with the invention, the term "hair styling composition" relates to
- 10 any kind of hair composition that can be used to effect hair styling, for example fixing compositions, shampoos, conditioners, permanent waving compositions, hair care products, and hair treatment products.
- The most prevalent hair styling compositions on the cosmetic market for shaping and/or maintaining the hairstyle are spray compositions comprising a
- 15 solution, usually alcohol- or water-based, and one or more materials, generally polymer resins. One of the functions of polymer resins is to form links between the hairs, these materials also being called fixatives, in a mixture with various cosmetic adjuvants. This solution is generally packaged either in an appropriate aerosol container, which is pressurized with the aid of a propellant, or in a pump flask.
- 20 Other known hair styling compositions include styling gels and mousses, which are generally applied to the wetted hair before brushing or setting it. In contrast to the conventional aerosol lacquers, these compositions have the disadvantage that they do not allow the hair to be fixed in a shape created before their application. In

WO 02/04564

PCT/IB01/01568

fact, these compositions are essentially aqueous and their application wets the hair and is therefore unable to maintain the initial shape of the hairstyle. In order to shape and fix the hairstyle, therefore, it is necessary to carry out subsequent brushing and/or drying. Such hair styling compositions all have the same disadvantage that they do not allow the hairstyle to be later modified to a desired shape, which is other than that formed initially, without starting the styling and fixing operations again. Moreover, under various kinds of stress, the hairstyle has a tendency to take on an undesirable permanent set, which cannot easily be modified. Also in the styling process, one desires hair conditioning benefits, such as ease of combing and soft hair feel appearance.

A subject of the invention is a reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

Another subject of the invention is a reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

WO 02/09656

PCT/IB01/01568

The term "reshapable" hair styling composition means a hair styling composition providing hair styling that can be restored or modified without new material or heat being applied. For example, in order to restore or modify the hairstyle in case of drooping or loss of setting (dishevelment), no new materials, such as water or any form of fixing agent, or heat are required. Thus, to provide a "reshapable" effect means to provide a hair styling that can be restored or modified without new material or heat being applied. The efficacy of the composition can be long lasting, such as 10-24 hours, giving rise to a durable styling effect. Other terms, which may be synonymous with reshapable, include repositionable, remoldable, restyleable, and remodelable.

As used herein, the term "emulsion" means a stable mixture of two or more immiscible liquids held in suspension. All emulsions comprise a continuous phase and a disperse phase.

As used herein, the term polyfunctional crosslinking agent means a crosslinking agent having an average functionality greater than 1, such as greater than 1.8, and further such as about 2.0 or greater. But the average functionality is less than about 6, such as less than about 4, and further such as about 3 or less.

In one embodiment of the invention, the at least one emulsion comprises at least one acrylic polymer comprising: (a) about 50 to about 90% by weight, such as about 70 to about 90% by weight units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) about 10 to about 50%, such as about 10 to about 30% by weight of units derived

WO 02/09456

PCT/IB91/01568

from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

In one embodiment the at least one emulsion comprises at least one acrylic polymer further comprising up to about 50% by weight units derived from at least one co-polymerizable monomer. The at least one co-polymerizable monomer may be chosen from (i) alkylacrylate monomers, (ii) polar monomers and (iii) ethylenically unsaturated free radically polymerizable monomers. Alkylacrylate monomers may include methyl methacrylate, isobornyl acrylate, ethyl acrylate, methyl acrylate, isooctylacrylate, 2-ethyl hexyl acrylate and mixtures thereof. In another embodiment, units derived from the co-polymerizable alkylacrylate monomers are present in the range of up to about 30% by weight. Useful polar monomers include acrylic acid; methacrylic acid; itaconic acid; N-vinyl pyrrolidone; N-vinyl caprolactam; substituted (meth)acrylamides, such as N,N-dimethyl acrylamides and N-octylacrylamide; dimethylaminoethyl methacrylate; acrylonitrile; 2-carboxyethyl acrylate; maleic anhydride; and mixtures thereof. Another example of useful polar monomers is methoxypolyethylene glycol 550 monoacrylate available from Sartomer Co. under the tradename CD553. Useful ethylenically unsaturated free radically polymerizable monomers include styrene and C1 -C4 vinyl esters such as vinyl acetate, vinyl propionate, and mixtures thereof. In yet another embodiment, the units derived from the co-polymerizable ethylenically unsaturated free radically polymerizable monomers are present in the range up to about 30% by weight.

WO 02/04546

PCT/IB01/01568

Polyfunctional crosslinking agents, if included, may be copolymerizable with the monomeric components of the acrylic polymer or may be added to the polymerized latex product. Examples of copolymerizable crosslinking agents include but are not limited to those chosen from divinylbenzene; alkyl diacrylates such as those chosen from 1,2-ethylene glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,8-octanediol diacrylate, and 1,12-dodecanediol diacrylate; alkyl triacrylates and tetraacrylates such as trimethylol propane triacrylate and pentaerythritol tetraacrylate; monoethylenically unsaturated aromatic ketones such as 4-acryloxybenzophenone; and mixtures thereof. In one embodiment, the copolymerizable crosslinking agent is 1,6-hexanediol diacrylate.

Post-additive crosslinking agents may also be used. Examples of post-additive crosslinking agents include but are not limited to multifunctional aziridine amides such as 1,1'-(1,3-phenylenedicarbonyl)bis[2-methyl aziridine], 2,2,4-trimethyladipoyl bis [2-ethyl aziridine], 1, 1'-azelaoyl bis [2-methyl aziridine], and 2,4,6-tris(2-ethyl-1-aziridinyl)-1,3,5 triazine; and metal ion crosslinkers such as copper, zinc, zirconium, and chromium. In one embodiment, the metal ion crosslinkers are chosen from chelated esters of ortho-titanic acid sold under the tradename TYZOR and commercially available from the E.I. du Pont de Nemours Co. In another embodiment, the TYZOR is TYZOR AA, which is titanium acetyl acetonate.

WO 02/04566

PCT/IB01/01568

Crosslinking agents, when used, comprise up to about 10 parts by weight, typically about 0.1 to about 2 parts by weight of the copolymerizable emulsion mixture based on 100 parts by weight of the (a) and (b) monomers and the co-polymerizable monomer, when present.

- 5 Water-soluble and oil-soluble initiators useful in preparing the acrylic emulsions of the present invention are initiators that, on exposure to heat, generate free-radicals which initiate (co)polymerization of the n-butyl acrylate monomers, hydroxyalkyl (meth)acrylate monomers, and optional comonomer and crosslinking agent components. In one embodiment, water soluble initiators are preferred.
- 10 Suitable water-soluble initiators include but are not limited to those chosen from potassium persulfate, ammonium persulfate, sodium persulfate, and mixtures thereof; oxidation-reduction initiators such as the reaction product of the above-mentioned persulfates and reducing agents such as those chosen from sodium metabisulfite and sodium bisulfite; and 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) and its soluble salts (e.g.,
- 15 sodium, potassium). In another embodiment, the water-soluble initiator is potassium persulfate.

Suitable oil-soluble initiators include but are not limited to those chosen from azo compounds such as VAZO 64 (2,2'-azobis(isobutyronitrile) and VAZO 52 (2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanenitrile)), both available from E.I. du Pont de Nemours

20 Co.; and peroxides such as benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, and mixtures thereof. In one embodiment, the oil-soluble thermal initiator is (2,2'-azobis(isobutyronitrile)).

WO 02/09456

PCT/IB91/01568

When used, initiators may comprise from about 0.05 to about 1 part by weight, also about 0.1 to about 0.5 part by weight based on 100 parts by weight of the total copolymerizable mixture

The copolymerizable mixture may optionally further comprise a chain transfer agent. Examples of useful chain transfer agents include but are not limited to those chosen from carbon tetrabromide, alcohols, mercaptans, and mixtures thereof. In one embodiment, the chain transfer agent is chosen from isooctylthioglycolate and carbon tetrabromide. The emulsion mixture may further comprise up to about 0.5 parts by weight of a chain transfer agent, typically about 0.01 weight percent to about 0.5 parts by weight, if used, also about 0.05 parts by weight to about 0.2 parts by weight, based upon 100 parts by weight of the total copolymerizable mixture.

Polymerization via emulsion techniques may require the presence of an emulsifier (which may also be called an emulsifying agent or a surfactant). Useful emulsifiers for the present invention include those chosen from anionic surfactants, nonionic surfactants, and mixtures thereof.

Useful anionic surfactants include but are not limited to those whose molecular structure includes at least one hydrophobic moiety chosen from about C6 - to about C12 -alkyl, alkylaryl, and/or alkenyl groups and at least one anionic group chosen from sulfates, sulfonates, phosphates, polyoxyethylene sulfates, polyoxyethylene sulfonates, polyoxyethylene phosphates, and the like, and the salts of such groups. Said salts are chosen from alkali metal salts, ammonium salts, tertiary amino salts,

WO 02/09654

PCT/IB01/01568

and the like. Representative commercial examples of useful anionic surfactants include sodium lauryl sulfates, available from Stepan Chemical Co. as POLYSTEP B-3; sodium lauryl ether sulfates, available from Stepan Chemical Co. as POLYSTEP B-12; sodium dodecyl benzene sulfonates, available from Rhone-Poulenc as SIPONATE DS-10; and alkylene polyalkoxy ammonium sulfates, available from PPG Industries as MAZON SAM-211.

Useful nonionic surfactants include but are not limited to those whose molecular structure comprises a condensation product of an organic aliphatic or alkyl aromatic hydrophobic moiety with a hydrophilic alkylene oxide such as ethylene oxide. The HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) of useful nonionic surfactants is about 10 or greater, also from about 10 to about 20. The HLB of a surfactant is an expression of the balance of the size and strength of the hydrophilic (water-loving or polar) groups and the lipophilic (oil-loving or non-polar) groups of the surfactant. Commercial examples of nonionic surfactants useful in the present invention include but are not limited to nonylphenoxy or octylphenoxy poly(ethyleneoxy) ethanols available from Rhone-Poulenc as the IGEPAL CA or CO series, respectively; C11-C15 secondary-alcohol ethoxylates available from Union Carbide as the TERGITOL 15-S series; and polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters available from ICI Chemicals as the TWEEN series of surfactants.

In one embodiment, the emulsion polymerization of this invention is carried out in the presence of anionic surfactant(s). A useful range of emulsifier concentration is

WO 02/09654

PCT/IB01/01568

from about 0.5 to about 8 weight percent, preferably from about 1 to about 5 weight percent, based on the total weight of all monomers.

The acrylic emulsions of the invention may also contain one or more conventional additives. Preferred additives include plasticizers, dyes, fillers, antioxidants, and UV stabilizers. Such additives can be used if they do not adversely affect the reshapable properties of the composition.

In one embodiment, the acrylic emulsions of the present invention are prepared by a semi-continuous emulsion polymerization process. In the process, a flask is charged with a seed monomer mixture comprising deionized (DI) water, surfactant, n-butyl acrylate monomers, hydroxyalkyl (meth)acrylate (b) monomers, and the optional components such as co-polymerizable monomers, polyfunctional crosslinking agents, chain transfer agents, pH modifiers, and other additives. The mixture is stirred and heated under an inert atmosphere such as a nitrogen blanket. When the mixture has reached induction temperature, typically about 50 °C to about 70 °C, the first initiator is added to initiate the polymerization and the reaction is allowed to exotherm. After the seed reaction is completed, the batch temperature is then raised to the feed reaction temperature, about 70 °C to about 85 °C. At the feed reaction temperature, the monomer pre-emulsion comprising DI water, surfactant, n-butyl acrylate monomers, hydroxyalkyl (meth)acrylate (b) monomers, and the optional components such as co-polymerizable monomers, polyfunctional crosslinking agents, chain transfer agents, and other additives is added to the stirred

WO 02/09656

PCT/IB91/01568

fask over a period of time, typically 2 to 4 hours, while the temperature is maintained. At end of the feed reaction, the second initiator charge, if used, is added to the reaction to further reduce residual monomers in the latex. After an additional hour of heating, the mixture is cooled to room temperature (about 23 °C.) and the latex is
5 collected for evaluation.

The pH of the latex prepared using this method is typically about 2 to about 3. The acidity of the latex can be modified following latex formation using a pH modifier such as a basic solution (e.g., solutions of sodium hydroxide, ammonium hydroxide and the like) or buffer solutions (e.g., sodium bicarbonate and the like), to less acidic
10 levels. In one embodiment, the pH is 7 or less. In another embodiment, the pH is in the range of 2 to 6.

In one embodiment of the invention, the acrylic polymers may be neutralized in the emulsion and/or the composition. Suitable neutralizing agents may be chosen from organic, inorganic, and organomineral bases, such as amino methyl propanols,
15 sodium and potassium hydroxides, primary, secondary and tertiary amines, ammoniacs, derivatives thereof, and combinations thereof.

An embodiment of the invention provides a reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle suitable for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer, leading to a styling material following application to the
20 fibers and drying.

WO 02/09456

PCT/IB91/01568

It is a further subject of the invention to provide a method for treating hair, characterized in that the composition according to the invention is applied to the hair before, during, or after the shaping of the hairstyle.

In another embodiment of the invention, the acrylic has a glass transition temperature (T_g) ranging from about -100 to about 15°C. According to the present invention, the T_g of the acrylic is obtained following the application of the acrylic emulsion to a substrate and drying. The glass transition temperature is determined by the Differential Scanning Calorimetric method (DSC).

The composition according to the invention may comprise at least one other constituent, which is conventional in cosmetics, chosen from preservatives; 10 perfumes; UV filters; active haircare agents; plasticizers; anionic, cationic, amphoteric, nonionic, and zwitterionic surfactants; hair conditioning agents such as silicone fluids, fatty esters, fatty alcohol, long chain hydrocarbons, emollients, lubricants, and penetrants such as lanolin compounds, protein hydrolysates, and 15 other protein derivatives; anionic, cationic, amphoteric, nonionic, and zwitterionic polymers; dyes; tints; bleaches; reducing agents; pH adjusting agents; sunscreens; preservatives; thickening agents; and perfumes.

The appropriate cosmetically acceptable vehicle is adapted to the method of application selected. The vehicle preferably comprises an appropriate solvent to 20 which may be added additives such as gelling agents, foaming agents, and silicones.

WO 02/09454

PCT/GB98/01568

It is understood that the person skilled in the art will know how to choose the additional constituents and their amount in the composition according to the invention, such as the constituents of the vehicle, so as not to adversely affect or substantially affect its reshapable hair styling properties.

5 The compositions according to the invention can be provided in any form known from the prior art, which is appropriate for their application to the hair, including in the form of a vaporizable composition, mousses, gel, or lotion.

The composition may be in any of the conventional form including, but not limited to, shampoos, hair rinses, permanent waving compositions, waving
10 compositions, hair dye compositions, hair straightening compositions, hair fixing products, hair styling gel products, products to use before or after a hair dye treatment, products to use before or after a permanent waving treatment, hair straightening compositions, products to use before or after a hair straightening treatment, and fixing foams.

15 The composition according to the invention may be vaporizable, for example by a pump, or may be a pressurized aerosol composition. It may be vaporizable by a dispensing valve controlled by a dispensing head, which in turn comprises a nozzle, which vaporizes the aerosol composition. A vaporizable composition according to the invention comprises an appropriate solvent. Advantageously, the appropriate solvent
20 comprises at least one solvent chosen from water and lower alcohols. In accordance

WO 01/09454

PCT/IB01/01568

with the invention, the term lower alcohol means a C1-C4 aliphatic alcohol, preferably ethanol.

When the vaporizable composition according to the invention is an aerosol composition, it additionally comprises an appropriate amount of propellant. The propellant comprises compressed or liquefied gases, which are normally employed for the preparation of aerosol compositions. Suitable gasses include compressed air, carbon dioxide, nitrogen, and gases, which are soluble or otherwise in the composition, such as dimethyl ether, fluorinated or non-fluorinated hydrocarbons, and mixtures thereof.

10 The present invention additionally provides an aerosol device comprising a vessel comprising an aerosol composition, which comprises on the one hand a liquid phase (or juice) comprising at least one hair styling material as described above in an appropriate medium and on the other hand a propellant, and a dispenser for dispensing said aerosol composition.

15 The present invention additionally provides a method of treating keratinous fibers, especially hair, in which the composition according to the invention as defined above is applied to the hair before, during, or after the shaping of the hairstyle.

The compositions according to the invention can be rinsed off or not rinsed off the hair.

WO 02/09654

PCT/IB91/01568

The present invention additionally provides the use of a composition as defined above in, or for the preparation of, a cosmetic reshapable hair styling formulation.

The composition according to the invention can be provided in any form known
5 from the prior art, which is appropriate for their application to the hair, including in the form of a vaporizable composition, a mousse, a gel, or a lotion.

The determination of whether an acrylic emulsion can provide a reshapable hair styling composition can be determined by an *in vivo* test. Specifically, a composition is prepared comprising the acrylic emulsion and a cosmetically
10 acceptable medium. The medium may be chosen, for example, from water, lower alcohols such as ethanol, and mixtures thereof. The composition typically comprises from about 1% to about 12% by weight active material. The compositions may be in any form noted above, including lotions.

Where the composition is in the form of a lotion, for example, the *in vivo* test
15 proceeds as follows. The hair of the model is washed and then divided into two symmetrical portions, the right and the left sides. The composition is applied to one side of the head of the model, while a reference composition is applied to the other side of the head. The reference composition may, for example, be chosen from water, an existing commercial product, or another composition under study. The
20 hairdresser dries and styles both sides of the head. The two sides of the head are separately evaluated for the styling effect, the cosmetic properties, and the reshapable

WO 02/04654

PCT/IB01/01568

effect. For example, once dried, the hair is brushed in different directions to remove the original styling. The hair is then brushed to restore the original styling. The process of removing the styling, restoring the styling, and evaluating the success of restoring the styling is repeated at least one more time to determine whether the composition is a reshapable hair styling composition. A reshapable hair styling composition permits (1) the original hair styling to be restored after brushing and (2) the creation of a new hair styling after brushing, which may also be restored after brushing. If the composition to be evaluated is in another form, such as a shampoo or conditioner, the *in vivo* test can be appropriately modified by one skilled in the art.

10 It is understood that the person skilled in the art would recognize that not all formulations would provide reshapable effect for all hair types during *in vivo* testing and will know how to formulate and evaluate reshapable hair styling composition in view of the various hair parameters, such as length (short versus long), diameter (thin versus thick), structure (curly versus straight), condition (oily, dry, or normal); and
15 whether the hair is colored, bleached, permed, or straightened. Thus, *in vivo* testing may require testing on 10-20 different individuals.

The invention may be understood more clearly with the aid of the non limiting examples which follow, and which constitute an advantageous embodiment of the compositions in accordance with the invention.

20

EXAMPLES

WO 02/09454

PCT/IB98/01568

Hair compositions according to the invention were produced with different acrylic emulsions.

1) Preparation of the acrylic emulsions:

5 Example 1:

38.40 grams of n-butyl acrylate (BA), 7.68 grams of 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), 5.12 grams of methyl methacrylate (MMA), 374 grams of DI water and 0.5 gram of RHODACAL DS- 10 (sodium dodecyl benzene sulfonate surfactant commercially available from Rhone- Poulenc) were added to a 2000 ml reactor. This
10 mixture was stirred under nitrogen and degassed 4 times. The temperature was raised to 60 °C and 1.29 grams of potassium persulfate initiator was added. The reaction mixture was then heated to 70 °C and maintained at this temperature for 20 min. to complete the seed reaction. The reaction temperature was further increased to 80 °C. At 80 °C, a pre-emulsified monomer mixture was fed into the reactor for 2
15 hours. This pre-emulsified mixture contained 345.6 grams of BA, 69.12 grams of HEA, 46.08 grams of MMA, 208 grams of DI water and 5.29 grams of RHODACAL DS-10. After the feeding of the monomer mixture, the reaction was continued at 80 °C for another 60 min.

20 Example 2:

WO 02/09454

PCT/03/01568

To a 2000ml reactor was added 37.0 grams of n-butyl acrylate (BA), 7.68 grams of 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), 10.24 grams of methyl methacrylate (MMA), 374 grams of DI water and 0.5 gram of RHODACAL DS-10 (sodium dodecyl benzene sulfonate surfactant commercially available from Rhone-Poulenc). This mixture was stirred under nitrogen and degassed 4 times. The temperature was raised to 60 °C and 1.29 grams of potassium persulfate initiator was added. The reaction mixture was then heated to 70 °C and maintained at this temperature for 20 min. to complete the seed reaction. The reaction temperature was further increased to 80 °C. At 80 °C, a pre-emulsified monomer mixture was fed into the reactor for 2 hours. This pre-emulsified mixture contained 295.6 grams of BA, 69.12 grams of HEA, 92.16 grams of MMA, 208 grams of DI water and 5.29 grams of RHODACAL DS-10. After the feeding of the monomer mixture, the reaction was continued at 80 °C for another 60 min.

2) Preparation of the hair styling compositions

Four hair styling compositions in accordance with the invention in the form of a mousse or lotion were prepared using the components and amounts in weight percent listed hereafter. The testing was conducted on several models with one part of the head receiving one of the two reference compositions and the other side of the head receiving the tested composition. The compositions were applied to wet hair

WO 02/09456

PCT/IB91/01568

after shampooing. In some instances, the composition was rinsed off after application. The hair was then dried, brushed, and evaluated.

Reference 1:

AQ 1350 4 % active material

Ethanol 20 %

Water qsp 100 %

Reference 2:

Water 100%

10 Formulation A:

Example 1 4 % active material

Water qsp 100 %

Formulation A and Reference 1 were not rinsed off after application.

15 Formulation A imparted very good hairstyling and reshaping effect much better than the reference with good cosmetic properties (soft hair with good touch).

Formulation B:

Example 2 8 % active material

Water qsp 100 %

20 Formulation B and Reference 2 were rinsed off after application. Formulation B imparted good hairstyling and reshaping effect better than the reference with very good cosmetic properties (soft hair with good touch).

WO 02/09654

PCT/BE01568

Formulation C:

Example 1 8 % active material
Water qsp 100 %

Formulation C and Reference 1 were rinsed off after application. Formulation

- 5 C imparted very good hairstyling and reshapable effect much better than the reference with very good cosmetic properties (soft hair with good touch).

Formulation D:

Example 1 1 % active material
Water qsp 100 %

- 10 Formulation D and Reference 1 were not rinsed off after application. Formulation D imparted very good reshapable effect much better than the reference with very good cosmetic properties (soft hair with good touch).

WO 02/09656

PCT/JP99/01568

What is claimed is:

1. A reshapable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen
5 from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers, wherein said composition provides a reshapable effect.
2. A reshapable hair styling composition according to claim 1 comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and
10 (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers, wherein said composition provides a reshapable effect.
3. The composition according to claim 1 or 2, further comprising at least one additional polymer.
- 15 4. The composition according to claim 3, wherein said at least one additional polymer is chosen from anionic, cationic, amphoteric, nonionic, and zwitterionic polymers.
5. The composition according to claim 1 or 2, wherein the (a) units are present in an amount about 50 to about 90% by weight of the polymer and the (b)
20 units are present in an amount about 10 to about 50% by weight of the polymer.

WO 02/09656

PCT/IB99/01568

6. The composition according to claim 1 or 2, wherein said at least one acrylic polymer further comprises units derived from at least one co-polymerizable monomer.

7. The composition according to claim 6, wherein said at least one co-polymerizable monomer is chosen from (i) alkylacrylate monomers, (ii) polar monomers, and (iii) ethylenically unsaturated free radically polymerizable monomers.

8. The composition according to claim 6, wherein units derived from at least one co-polymerizable monomer are present in an amount up to about 50% by weight of the polymer.

9. The composition according to claim 2, wherein said at least one emulsion further comprises at least one polyfunctional cross-linking agent.

10. The composition according to claim 2, wherein said at least one acrylic emulsion has a pH less than or equal to 7.

11. The composition according to claim 2, wherein said at least one acrylic emulsion has a T_g ranging from about -100 to about 15°C.

12. The composition according to claim 1 or 2, further comprising at least one other constituent, which is conventional in cosmetics, chosen from preservatives, perfumes, UV filters, active haircare agents, plasticizers, anionic, cationic, amphoteric, nonionic, and zwitterionic surfactants, hair conditioning agents such as silicone fluids, fatty esters, fatty alcohol, long chain hydrocarbons, emollients, lubricants, and penetrants such as lanolin compounds, protein hydrolysates, and

WO 02/09656

PCT/IB98/01568

other protein derivatives, dyes, tints, bleaches, reducing agents, pH adjusting agents, sunscreens, preservatives, thickening agents, and perfumes.

13. An aerosol device comprising a vessel, which comprises (i) an aerosol composition, which comprises a liquid phase comprising at least one composition according to anyone of the preceding claims, wherein said composition provides a
5 reshapable effect;
and at least one propellant, and (ii) a dispenser.

14. A method of cosmetically treating hair, comprising the application of a composition according to anyone of the preceding claims 1 to 12, wherein said
10 composition provides a reshapable effect;
to the hair before, during, or after the shaping of the hairstyle.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(18) International Publication Number
WO 02/09656 A2

- (51) International Patent Classification: A61K 7/00
- (31) International Application Number: PCT/BO1/G1568
- (32) International Filing Date: 17 July 2001 (17.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (24) Publication Language: English
- (36) Priority Date: 09/07/2000 27 July 2000 (27.07.2000) US
- (71) Applicant: L'OREAL (FR/FR); 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR)
- (72) Inventors: ROLLAT-CORYOL, Isabelle; 9, rue Marcel Renault, F-75017 Paris (FR); SAMAIN, Henri; 14, rue de Colonne, F-91570 Bricy (FR)
- (74) Agent: BOURDELLIS, Françoise; L'Oréal S.A., 6, rue Beaudouin, F-92085 Chilly Mazarin (FR)
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GR, GU, HN, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NL, NO, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, TD, TG).
- Published:
— without international search report and as republished upon receipt of that report
- (48) Date of publication of this corrected version: 30 May 2002
- (15) Information about Corrections: see PCT Gazette No. 22/2002 of 30 May 2002, Section II
- For more details on codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/09656 A2

(54) Title: RESHAPABLE HAIR STYLING COMPOSITION COMPRISING ACRYLIC EMULSIONS

(57) Abstract: A reshapeable hair styling composition comprising, in a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer comprising: (a) units derived from n-butyl acrylate monomers and (b) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

PCT

(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)(10) International Publication Number
WO 02/009656 A3

- (51) International Patent Classification: A61K 7/11, 7/06, 7/08
- (21) International Application Number: A/19801A/156
- (22) International Filing Date: 12 July 2001 (12.07.2001)
- (23) Filing Language: English
- (24) Publication Language: English
- (30) Priority Date: 22 July 2000 (27.07.2000) US 09627025
- (71) Applicant: L'OREAL (SARL); 14, rue Royale, 1-78000 Paris (FR).
- (72) Inventors: ROLLAT-CORVOL, Isabelle; 9, rue Marcel Remy, F-93017 Paris (FR); SAMAIN, Henri; 14, rue du Coteau, F-91120 Montereau (FR).
- (74) Agent: BOURDEAU, Françoise; L'Oréal P.L., 6, rue Henri-Lange, F-92000 Neuilly-sur-Seine (FR).
- (81) Designated States (national): AT, AG, AL, AM, AN, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GR, HU, IL, IN, IS, JP, KR, KZ, KP, KG, KZ, LC, LI, LU, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GN, GW, ML, MR, NE, NG, SN, TD, TG).
- Published: with international search report before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of amendments
- (88) Date of publication of the international search report: 28 August 2003
- (15) Information about Correction: Previous Correction: see PCT Gazette No. 22/2002 of 30 May 2002, Section II
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/009656 A3

(54) Title: RESHAPEABLE HAIR STYLING COMPOSITION COMPRISING ACRYLIC EMULSIONS

(57) Abstract: A reshapeable hair styling composition comprising: (a) a cosmetic vehicle appropriate for hair, at least one emulsion comprising at least one acrylic polymer comprising: (i) units derived from n-butyl acrylate monomers and (ii) units derived from at least one monomer chosen from 2-hydroxy ethyl acrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, and hydroxy propyl acrylate monomers.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		1. Patent Application No. PC1/18 01/0156A
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/11 A61K7/06 A61K7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Manner of documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K		
Documentation searched or other references documented to the extent that such documents are included in the fields searched		
Documents were base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Relevant to document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 985 405 A (ROHM & HAAS) 15 March 2000 (2000-03-15) paragraphs '0041', '0043'; claim 1; examples 1, 1A	1-8, 12, 13
A	US 5 919 439 A (TORGERSON PETER MARTE ET AL) 6 July 1999 (1999-07-06) column 23, line 36 - line 38; claims 1, 7, 13; examples XVIII, XXI column 29, line 24 - line 31	1, 6-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation or part C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Cited categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may have priority claims in which it is cited as prior art "U" documents appearing in an official gazette, use, extract or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles of theory underlying the invention "R" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art "S" document number of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 July 2002		Date of mailing of the international search report 19/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 18 CH-3000 Bern, Switzerland Tel. (+41-31) 365 1040, Fax (+41-31) 365 1041 E-mail: isa@epo.ch		Authorized officer Angiolini, D

Form PC/DA/29 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Indications on patent family membersInternational Application No.
PC1/T8 01/01568

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0985405	A	15-03-2000	BR 9904124 A	26-09-2000
			CN 1247737 A	22-03-2000
			EP 0985405 A2	15-03-2000
			JP 2000086470 A	28-03-2000
			US 6214328 B1	10-04-2001
US 5919439	A	06-07-1999	US 5622694 A	22-04-1997
			AT 193309 T	15-06-2000
			AU 700401 B2	07-01-1999
			AU 7630994 A	21-03-1995
			BR 9407560 A	31-12-1996
			CA 2169091 A1	02-03-1995
			CN 1133603 A , 8	16-10-1996
			CZ 9600529 A3	12-06-1996
			DE 69424673 D1	29-06-2000
			DE 69424673 T2	01-02-2001
			EP 0715638 A1	12-06-1996
			ES 2145836 T3	16-07-2000
			GR 3033501 T3	29-09-2000
			HU 73651 A2	30-09-1996
			JP 3027193 B2	27-03-2000
			JP 9501728 T	18-02-1997
			NO 960682 A	22-04-1996
			PT 715638 T	31-10-2000
			SG 52692 A1	28-09-1998
			TR 27992 A	13-11-1995
			WO 9506078 A1	02-03-1995
			AT 185578 T	15-10-1999
			AU 700868 B2	14-01-1999
			AU 7560094 A	21-03-1995
			BR 9407627 A	21-01-1997
			CA 2169087 A1	02-03-1995
			CN 1133604 A	16-10-1996
			CZ 9600528 A3	12-06-1996
			DE 69421188 D1	18-11-1999
			DE 69421188 T2	25-05-2000
			DK 715637 T3	27-12-1999
			EP 0715637 A1	12-06-1996
			ES 2136739 T3	01-12-1999
			GR 3031982 T3	31-03-2000
			HK 1013065 A1	01-09-2000
			HU 73653 A2	30-09-1996
			JP 9501729 T	18-02-1997
			NO 960681 A	23-04-1996
			SG 52691 A1	28-09-1998
			TR 27984 A	13-11-1995
			WO 9506079 A1	02-03-1995
			US 5916547 A	29-06-1999

Form PCT/ISA210 based on the latest version of the PCT/ISA210

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, S, D, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(74)代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 イザベル・ロラー・コルホル

フランス・F-7 5 0 1 7・パリ・リュ・マルセル・ルノー・9

(72)発明者 アンリ・サマン

フランス・F-9 1 5 7 0・ビエウル・リュ・デュ・コトー・14

Fターム(参考) 4C083 AC011 AC102 AD091 AD092 AD511 BB32 BB33 BB34 BB35 BB41

BB44 BB46 BB48 BB51 CC32 DD08 DD47

4J002 BG041 BG072 GC00 HA07

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード(参考)

A 6 1 K 7/11

A 6 1 K 7/11

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-258856

(22)出願日 平成11年9月13日(1999.9.13)

(31)優先権主張番号 60/099898

(32)優先日 平成10年9月11日(1998.9.11)

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPA
NYアメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア, インディペ
ンデンス モール ウェスト 100

(72)発明者 チン-ジャン・チャン

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002,
アンブラー, ジェム・ドライブ・105

(74)代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物

(57)【要約】

【課題】 エアロゾル組成物における髪固定樹脂配合物の金属容器に対する腐食性が低減された、新規な水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の提供。

【解決手段】 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物であって、(a) 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、1~15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂、ここで該アクリル髪固定樹脂は、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、2~100重量%の少なくとも1つの(C₁-C₁₂)アルキル(メタ)アクリレートを含むポリマーである、および(b) 水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、10から70重量%の少なくとも1つの噴射剤を含み、髪固定樹脂がホスフェートエステル乳化剤の存在下に調製されたエマルジョンポリマーである、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物であって、(a) 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、1～15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂、ここで該アクリル髪固定樹脂は、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、2～100重量%の少なくとも1つの(C₁-C₁₂)アルキル(メタ)アクリレートを含むポリマーである、および(b) 水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、10から70重量%の少なくとも1つの噴射剤を含み、髪固定樹脂がホスフェートエステル乳化剤の存在下に調製されたエマルジョンポリマーである、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物。

【請求項2】 少なくとも1つの中和剤をさらに含む、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて98重量%以下の濃度で、揮発性有機化合物をさらに含む請求項1記載の組成物。

【請求項4】 髪固定樹脂が、重合単位として、2～70重量%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを含み、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 髪固定樹脂が、重合単位として、2～50重量%の少なくとも1つのC₃-C₈モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーをさらに含む、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 髪固定樹脂が、重合単位として、(i) 5～95重量%の少なくとも1つの(C₁-C₁₂)アルキル(メタ)アクリレート、(ii) 2～70重量%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、および(iii) 2～50重量%の少なくとも1つのC₃-C₈モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを含む、請求項1記載の組成物。

【請求項7】 (a) (C₁-C₁₂)アルキル(メタ)アクリレートが2～67重量%の少なくとも1つの(C₂-C₅)アルキルアクリレートおよび5～71重量%のメチルメタアクリレートであり；

(b) ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが2～26重量%のヒドロキシエチルメタアクリレートであり；

(c) C₃-C₈モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーが2～30重量%のメタアクリル酸である、請求項6記載の組成物。

【請求項8】 ホスフェートエステル乳化剤が、リン酸の、長鎖アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルアリアルオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルおよび長鎖アルキルアリアルモノおよびジエステル、および対応する塩の1以上から選択される、請求項1記載の組成物。

【請求項9】 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物であって、(a) 水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、1～15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂、ここで該アクリル髪固定樹脂は、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、2～100重量%の少なくとも1つの(C₁-C₁₂)アルキル(メタ)アクリレートを含むポリマーである、および(b) 水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、10から70重量%の少なくとも1つの噴射剤を含み、髪固定樹脂がホスフェートエステル乳化剤の存在下に調製されたエマルジョンポリマーである、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の腐食を防止する改良方法であって、ホスフェートエステル乳化剤の存在下におけるエマルジョン重合により、アクリル髪固定樹脂を調製することを含む、方法。

【請求項10】 髪固定樹脂が、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の合計重量に基づいて、(i) 5～95重量%の少なくとも1つの(C₁-C₁₂)アルキル(メタ)アクリレート、(ii) 2～70重量%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、および(iii) 2～50重量%の少なくとも1つのC₃-C₈モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを含む、請求項9記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、金属容器から供給されるエアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物、およびヘアスタイリング組成物を保存する金属容器の腐食防止方法に関する。より詳細には、本発明は、ヘアスプレー製品の性能を損なうことなく、または特別な缶のライナーの出費を必要とすることなく、錫メッキまたはアルミニウム製のエアロゾル缶のヘアスプレー組成物により引き起こされる腐食を防止する方法に関する。好ましい態様においては、本発明は、低い(80重量%以下)揮発性有機化合物(VOC)濃度の非腐食性の水性ヘアスタイリング組成物に関する。

【0002】ヘアスプレー、スタイリングゲル、スプレーゲル、およびムースのようなヘアスタイリング製品は髪に使用され、髪を所定の位置に保つ。ヘアスタイリング製品は、適用される場合、樹脂の薄い膜または溶着を、髪に、より効果的には隣り合った髪の毛の間の継ぎ目に、または、髪の毛が互いに交差する点に形成し、その結果として、髪の毛を特定の形または配置に保つ。

【0003】ヘアスタイリング製品は、様々な方法で髪の毛に適用されることができる。最も望ましい方法の1つは、髪固定樹脂(hair fixative resin)を溶剤および噴射剤を含むシステム中、加圧下に配合することである。製品を容器から髪に施すために噴射剤が使用されるときには、樹脂は細かい霧として髪に施される。典型的には、容器は錫メッキされた金属

たはアルミニウム製の缶である。ヘアスプレー配合物が、貯蔵中に金属容器を腐食しないようにすることは、販売に適したエアロゾルヘアスプレーの配合における重要なパラメーターである。

【0004】ニューヨーク、カリフォルニアおよび他の州の法律は、エアロゾルおよびポンプヘアスプレーのような、噴霧されるヘアスタイリング製品中に配合されるVOCの量が製品中で80重量%を超えてはならないことを規定する。カリフォルニアでは、1999年6月までに、噴霧されるヘアスタイリング製品中のVOCの量が55%に低減されなければならない。他の州も、噴霧されるヘアスタイリング製品中のVOCの低減を規定する同様の法律を制定している。アメリカ合衆国における、噴霧される現在のヘアスタイリング製品は、典型的には、80%以下のレベルのVOCを有している。そのようなVOCは、例えば、エタノール、ジメチルエーテルおよび炭化水素を含み、最も適当なVOCの置換物は水である。

【0005】ヘアスタイリング製品中に水を導入することは、腐食速度を加速する。腐食は特定の添加剤の存在によっても促進され、腐食防止剤と呼ばれる他の添加剤の存在により低減される(Spray Technology & Marketing, C. M. Rocafort, 1995年12月)。たとえば、乳化剤、界面活性剤、連鎖移動剤、開始剤、およびレッドックス試薬のような、髪固定樹脂を調製するために必要とされるような特定の添加剤の存在は、配合物中の腐食防止剤を高濃度にし、pHを高くしたりしても、防止できない程度まで腐食を加速する場合がある。このような添加剤は、ポリマーの一連の加工手順の一部となっており、ポリマーの調製に悪影響を与えることなく、除去または置換することができない。

【0006】本発明により解決される課題は、エアロゾル組成物、特に低VOC配合物における髪固定樹脂配合物の金属容器に対する腐食性を低減し、かつ、ヘアスタイリング製品の性能を悪化させることなく、そのコストを大きくせず、髪固定樹脂ポリマーを高収率、少ない残モノマーで、ヘアスタイリング組成物配合者にとって使用しやすい形態で調製できる能力に影響を与えないことである。

【0007】米国特許第4196190号は、10-30%のアルキルアクリレート、41-60%のメチルメタアクリレート、5-20%のヒドロキシエチルメタアクリレートおよび10-30%のメタアクリル酸を含むアクリル髪固定樹脂を開示する。アクリル髪固定樹脂を含むヘアスタイリング組成物において水が使用できることを開示するが、この文献はヘアスタイリング組成物における腐食に関する課題を解決する方法について開示も示唆もしていない。米国特許第5658558号は、低-VOC系においてアクリル樹脂の特性をどのように改

良するかを開示するが、やはり腐食の問題を解決する方法を開示していない。

【0008】Water-Borne & Higher Solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans, LA (USA)、1993年2月24-26日、における、N. ShachatzおよびY. Z. Liの、"Phosphate Esters as Primary Anionic Emulsifiers for Acrylic Latex Synthesis"に、アクリルエマルジョンポリマーの調製においてホスフェートエステルを乳化剤として使用することが開示されている。英国特許第2203156号は、アクリル樹脂と有機ホスフェート/ホスファイト混合物で被覆された金属表面用の耐腐食性組成物を開示する。これらの文献のいずれも、エアロゾルヘアスタイリング組成物の腐食に関する課題を解決する方法を開示していない。

【0009】本発明は、加工助剤として、選択された乳化剤を使用したエマルジョン重合により調製された髪固定樹脂を使用することにより、髪固定特性を保持しつつ、ヘアスタイリング配合物の腐食を最小限にし、従来技術における髪固定樹脂の欠点を解消することを目的とする。

【0010】本発明の一態様は、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物であって、(a)水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、1-15重量%の少なくとも1つのアクリル髪固定樹脂、ここで該アクリル髪固定樹脂は、重合単位として、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、2-100重量%の少なくとも1つの(C₁-C₁₂)アルキル(メタ)アクリレートを含むポリマーである、および(b)水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、10から70重量%の少なくとも1つの噴射剤を含み、髪固定樹脂がホスフェートエステル乳化剤の存在下に調製されたエマルジョンポリマーである、水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物を提供する。

【0011】本発明の他の態様は、水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて98重量%以下の濃度で、揮発性有機化合物をさらに含む、上記の水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物を提供する。本発明のさらなる態様においては、上記の水性エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング組成物において腐食を防止する改良方法であって、ホスフェートエステル乳化剤の存在下におけるエマルジョン重合により、アクリル髪固定樹脂を調製することを含む方法を提供する。

【0012】本発明の方法は、ヘアスタイリング組成物がエアロゾル缶のような金属容器中で提供された場合の、エアロゾルまたはフォームヘアスタイリング配合物の腐食性を改良し小さくするために有用である。本発明

者は、特定の選択された乳化剤、すなわちホスフェートエステルを、エマルジョンポリマー髪固定樹脂の調製において使用すると、ヘアスタイリング製品自体の特性に悪影響を与えることなく、金属容器中におけるヘアスタイリング組成物の腐食性を改良し小さくすることを見いだした。

【0013】「水性ヘアスタイリング組成物」とは、髪に使用され、髪を特定の形または配置に保つ、ヘアスプレー、またはムース（エアロゾルまたはフォーム）を意味する。好ましくは、本発明におけるヘアスタイリング組成物はヘアスプレーである。ここで使用される全てのパーセントは、他に示されない限りは、重量%である。

【0014】水性ヘアスタイリング組成物は、水性ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、典型的には、少なくとも2%~98%以下の水、より典型的には、25%~70%の水を含む。「低-VOC」とは、ヘアスタイリング組成物が80%以下の揮発性有機化合物を含むこと、すなわち、典型的には、約10%以上の水を含むことを意味する。好ましくはヘアスタイリング組成物は70%未満、より好ましくは55%以下のVOCを含む。任意に、ヘアスタイリング組成物はVOCを含まないことができる。

【0015】「(メタ) アクリレート」の用語は、メタアクリレートまたはアクリレートの意味する。「(メタ) アクリル酸」の用語は、メタアクリル酸またはアクリル酸を意味する。ここで使用される、「不飽和ジカルボン酸モノマー」の用語は、1分子あたり4~8個の、好ましくは4~6個の炭素原子を含む、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸および対応するジカルボン酸無水物をいう。ジカルボン酸モノマーとしては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、 α -メチレングルタル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、およびこれらの水溶性塩が含まれる。

【0016】例えば、「可溶性髪固定樹脂」のように、「可溶性」の用語が化合物について記載された場合には、記載された化合物が、ヘアスタイリング組成物に可溶性であることを意味する。「不溶性髪固定樹脂」のように、「不溶性」の用語が化合物について記載された場合には、記載された化合物が、ヘアスタイリング組成物中で不溶性にあることを意味する。ここで使用される、VOCは少なくとも1つの炭素原子を含む化合物であり、典型的には、ヘアスタイリング組成物中で溶媒または噴射剤として使用される。VOCは、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールおよびブタノールのような C_1-C_{12} 直鎖または分岐鎖アルコール；メタン、エタン、プロパン、イソプロパン、イソブタン、ペンタン、イソペンタンおよびブタンのような C_1-C_{12} 直鎖または分岐鎖炭化水素；または、ジメチルエーテルおよびジメトキシメタンのような

エーテルを含む。好ましいVOCは、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、ジメトキシメタン、ジメチルエーテルおよび C_1-C_{12} 直鎖または分岐鎖炭化水素の1以上から選択される。

【0017】本発明において使用できるアクリル可溶性髪固定樹脂は、ヘアスタイリング組成物中で「そのまま」、または可溶性髪固定樹脂に含まれる酸の一部または全てを中和した際に可溶性である。可溶性髪固定樹脂は、スプレーされる場合には、好ましくは、 30×10^{-3} パスカル・秒(Pa·sec) (30センチポアズ) 未満の粘度を有し、より好ましくはエアロゾル濃縮物中で 25×10^{-3} Pa·sec 未満の粘度を有する。

【0018】一般に、本発明における髪固定樹脂として有用なポリマーは、アクリル髪固定樹脂の全重量に基づいて、重合単位として、2から100%、好ましくは5から95%、より好ましくは45から95%の少なくとも1つの(C_1-C_{12}) アルキル(メタ) アクリレートを含む任意のアクリルエマルジョンポリマーである。好ましくは、(C_1-C_{12}) アルキル(メタ) アクリレートは(C_1-C_{10}) アルキル(メタ) アクリレートから実質的に構成され、より好ましくは(C_1-C_8) アルキル(メタ) アクリレートである。任意に、ポリマーは重合単位として、2から70%、好ましくは2から26%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ) アクリレートを含む。ヒドロキシアルキル(メタ) アクリレートのアルキル基は、好ましくは(C_1-C_5) アルキルである。たとえば、ヒドロキシアルキル(メタ) アクリレートは、好ましくは、ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ) アクリレートおよびヒドロキシペンチル(メタ) アクリレートの1以上から選択される。より好ましくは、ヒドロキシアルキル(メタ) アクリレートは、ヒドロキシエチルメタアクリレートおよびヒドロキシプロピルアクリレートの1以上から選択される。

【0019】任意に、ポリマーは重合単位として、2から50%の少なくとも1つの C_3-C_8 モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを含む。 C_3-C_8 モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーは好ましくは、アクリル酸、メタアクリル酸およびクロトン酸の1以上から選択される。より好ましくは、 C_3-C_8 モノエチレン性不飽和モノカルボン酸はメタアクリル酸である。任意に、ポリマーは重合単位として、少なくとも1つの C_4-C_8 モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを1から25%含む。 C_4-C_8 モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーは好ましくは、イタコン酸、マレイン酸および対応する酸無水物の1以上から選択される。好ましくは、 C_4-C_8 モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーはイタコン酸である。任意に、ポリ

マーは、たとえば酢酸ビニル、ビニルネオデカノエート、ビニルピロリドン、オクチルアクリルアミド、および t -ブチルアミノエチルメタアクリレートのようなさらなるビニルモノマーも、重合単位として含むことができる。

【0020】好ましくは、髪固定樹脂は重合単位として、(i) 5から95%、好ましくは45から90%の少なくとも1つの(C_1-C_{12})アルキル(メタ)アクリレート、(ii) 2から70%、より好ましくは2から26%の少なくとも1つのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、および(iii) 2から50%、より好ましくは2から30%、最も好ましくは12から26%の少なくとも1つの C_3-C_8 モノエチレン性不飽和モノカルボン酸モノマーを含む。より好ましくは髪固定樹脂は、さらに1から25%の少なくとも1つの C_4-C_8 モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーを含む。最も好ましくは、 C_4-C_8 モノエチレン性不飽和ジカルボン酸モノマーは2から10%のイタコン酸である。

【0021】好ましくは、(C_1-C_{12})アルキル(メタ)アクリレートは、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートおよびペンチル(メタ)アクリレートのような(C_1-C_5)アルキル(メタ)アクリレートの1以上から選択される。

【0022】より好ましくは、(C_1-C_{12})アルキル(メタ)アクリレート成分は、少なくとも1つの(C_1-C_3)アルキルメタアクリレートおよび少なくとも1つの(C_2-C_5)アルキルアクリレートを含む。最も好ましくは、(C_1-C_{12})アルキル(メタ)アクリレート成分は、メチルメタアクリレートおよびブチルアクリレートを含む。髪固定樹脂中の、少なくとも1つの(C_1-C_3)アルキルメタアクリレートの量は、髪固定樹脂を形成するのに使用される全モノマーに基づいて、好ましくは5~71%、より好ましくは41~60%である。(C_2-C_5)アルキルアクリレートの量は、アクリル髪固定樹脂を形成するのに使用される全モノマーに基づいて、好ましくは2~67%、より好ましくは10~30%である。好ましくは、(C_1-C_{12})アルキル(メタ)アクリレートは、2から67重量%の少なくとも1つの(C_2-C_5)アルキルアクリレートと、5から71重量%のメチルメタアクリレートである。

【0023】アクリル髪固定樹脂に含まれるモノマーの比率は、最適な親水性/疎水性バランスを提供するように選択される。この最適のバランスは、低-VOCヘアスタイリング組成物において、湿潤条件下でのカール保持、耐湿性、シャンプー除去能、感触、堅さ(stiffness)および、髪固定樹脂の最小フレーキング

(flaking)のような髪に所望の美しさを提供する。

【0024】アクリル髪固定樹脂は、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、好ましくは1~15%、より好ましくは4~7%の合計濃度となるように、ヘアスタイリング組成物に添加される。

【0025】アクリル髪固定樹脂は、当業者に公知の方法で製造されることができる。アクリル髪固定樹脂は好ましくは連続インライン乳化重合によって製造される。米国特許第3245932号、第3453245号および第4196190号は、好適な乳化重合法についてのさらに一般のおよび具体的な詳細について参照されることができる。本発明の目的のためには、髪固定樹脂の製造に使用される乳化剤は、1以上のホスフェートエステル乳化剤を含む。好ましくは、ホスフェートエステル乳化剤は、リン酸の、長鎖アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、長鎖アルキルおよび長鎖アルキルアリールのモノおよびジエステルの1以上から選択され、たとえば、リン酸の、(C_8-C_{18})アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、($C_{10}-C_{18}$)アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)、($C_{10}-C_{18}$)アルキルおよび(C_8-C_{18})アルキルアリールのモノおよびジエステルがあげられる。より好ましくは、ホスフェートエステル乳化剤は、リン酸の、(C_8-C_{18})アルキルアリールオキシポリ(アルキレンオキシド)、および($C_{10}-C_{18}$)アルキルオキシポリ(アルキレンオキシド)のモノおよびジエステル、並びにこれらの対応する塩の1以上であり、たとえばナトリウム塩およびアンモニウム塩である。

【0026】好ましくは、ホスフェートエステルのポリ(アルキレンオキシド)部分は、1以上のエチレンオキシドとプロピレンオキシドに基づく。1つの基あたりのアルキレンオキシド単位の平均数は、典型的には2から100、好ましくは3から50、より好ましくは4から20、最も好ましくは6から10である。長鎖アルキル基および長鎖アルキルアリール基は、典型的には(C_8-C_{18})アルキルアリール基および($C_{10}-C_{18}$)アルキル基の1以上から選択される。好ましい長鎖アルキル基および長鎖アルキルアリール基としては、たとえば、ノニルフェニル、 t -オクチルフェニル、ラウリル、トリデシル、およびステアシルが挙げられる。

【0027】ヘアスタイリング組成物において使用される好適なアクリル髪固定樹脂としては、たとえば、米国特許第4196190に開示されているもの、すなわち、10~30%のアルキルアクリレート、41から60%のメチルメタアクリレート、5から20%のヒドロキシエチルメタアクリレート、および10から30%の

メタクリル酸を含むポリマーが挙げられる。このアクリル髪固定樹脂は、ヘアスタイリング組成物に可溶性であっても、不溶性であってもよい。

【0028】アクリル髪固定樹脂がカルボン酸基のような酸性基を含む場合には、公知の技術により少なくとも1つの塩基で中和され、樹脂のヘアスタイリング組成物への溶解を促進することができる。アクリル髪固定樹脂は、好ましくは少なくとも1つの中和剤で中和される。可溶性髪固定樹脂を中和する塩基は、アミン、アルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物、および水酸化アンモニウムの中から選択されることができる。好適なアミン中和剤には、例えば、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N, N-ジメチル-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エタノールアミン、トリエタノールアミンおよびモルホリンが含まれる。好適なアルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物には、例えば、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが含まれる。好ましくは中和剤は、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N, N-ジメチル-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、水酸化カリウム、トリエタノールアミンおよびトリイソプロパノールアミンの中から選択される。

【0029】ヘアスタイリング組成物に添加される中和剤の量は、ヘアスタイリング組成物中で可溶性髪固定樹脂の可溶性を提供するのに必要とされる量である。典型的には、モル当量に基づいて、髪固定樹脂中の酸残基の5~100%、好ましくは10~100%、より好ましくは50~100%、最も好ましくは75~100%が中和される。

【0030】ヘアスタイリング組成物に加えられ前にアクリル髪固定樹脂を懸濁し、または溶解する水性髪樹脂組成物は、好ましくはアクリル髪固定樹脂を製造する方法により得られた水性エマルジョンである。この水性エマルジョン（以下、「アクリル髪樹脂エマルジョン」とよぶ）は、典型的には、中和されず、1.5から4.5のpHを有する。任意にこのエマルジョンは部分的に中和されることができる。このアクリル髪樹脂エマルジョンは、エマルジョンの合計重量に基づいて好ましくは30から60%のアクリル髪固定樹脂、および30%よりも多い水を含み、髪固定ポリマーの合計重量に基づいて、0.05から5%、好ましくは0.1から2%、より好ましくは0.3から1%の、1以上のホスフェートエステル乳化剤を含む。好ましくは、アクリル髪樹脂エマルジョンは、スルフェートまたはスルホネートタイプの乳化剤、たとえばラウリル硫酸ナトリウム、トリデシルエーテル硫酸ナトリウム、ジエステルスルホスクシネート、およびアルキルもしくはアリールポリエーテルス

ルホネート、の実質的な非存在下、すなわち髪固定ポリマーの合計重量に基づいて、0.05%未満、より好ましくは0.01%未満、最も好ましくは0%において調製される。

【0031】可溶性髪固定樹脂、不溶性髪固定樹脂および水に加え、ヘアスタイリング組成物は、界面活性剤、溶剤、噴射剤、および他の保存料を含むことができる。

【0032】1以上の界面活性剤が、ヘアスタイリング組成物に添加されることができ、典型的には組成物の表面張力を減少する。ヘアスタイリング組成物中に界面活性剤が存在する場合には、それらは好ましくは、組成物の全重量に基づいて0.001~1%の濃度で存在する。ヘアスタイリング組成物に使用されることができる界面活性剤には、例えば、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性および両性界面活性剤が含まれる。例えば、好適な界面活性剤としては、PPG 28 Buteth 35、PEG 75 ラノリン、パーフルオロポリメチルイソプロピルエーテル、オクトキシノール-9、PEG-25 水素化ヒマシ油、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレングリコール25グリセリルトリオレート、オレス-3ホスフェート、PPG-5-セテス-10ホスフェート、PEG-20メチルグルコースエーテル、グリセレス-7-トリアセートおよびn-アルキル置換ラクタム（たとえば、n-オクチルピロリドン）が含まれる。

【0033】1以上の可塑剤が本発明のヘアスタイリング組成物に添加されることができる。ヘアスタイリング組成物中に可塑剤が存在する場合には、それらは好ましくは、組成物の全重量に基づいて0.001~1%の濃度で存在する。ヘアスタイリング組成物中で使用されることができる可塑剤としては、例えば、ジメチコンポリオール、ジメチコン、フェニルトリメチコン、トリアルキルサイトレート、および他の公知の、および典型的に使用されるものが含まれる。

【0034】1以上の溶媒が本発明のヘアスタイリング組成物に添加されることができる。ヘアスタイリング組成物中に溶媒が添加される場合には、それらは好ましくは、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて全ヘアスタイリング組成物の合計の70%以下、より好ましくは55%以下を構成する。好適な溶媒としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、プロピルアルコールのようなC₂-C₆有機アルコールおよびアセトンが含まれる。

【0035】エアゾルスプレーを使用する低-VOCヘアスタイリング組成物においては、1以上の噴射剤が使用される。好ましくは、噴射剤は、ヘアスタイリング組成物の全重量に基づいて、全濃度の10~70%、より好ましくは30~60%で使用される。好適な噴射剤としては、例えば、n-ブタン、イソブタン、ジメチルエーテル、1, 1-ジフルオロエタン、クロロジフルオ

ロエタン、クロロジフルオロメタンおよび他のクロロフルオロ炭素の1以上が含まれる。好ましい噴射剤は、ジメチルエーテル、1, 1-ジフルオロエタン、n-ブタンおよびイソブタンの1以上から選択される。これらの噴射剤は種々の製造者から商業的に入手可能である。

【0036】ヘアスタイリング組成物において使用されることができる保存剤としては、例えば、1以上のイソチアゾン、ヨードプロピニルブチルカルバメート、ベンジルアルコール、イミダゾリジニルウレアおよびアルキルパラベンが含まれる。好ましい殺菌剤はヨードプロピニルブチルカルバメート (Lonza Inc., Fairlawn, New Jerseyから商業的に入手可能) である。保存剤は好ましくは、活性成分として、髪固定樹脂エマルジョンの0.001~1%を構成する。

【0037】当業者に一般的に使用されるような他の添加剤がヘアスタイリング組成物に添加されることができる。ヘアスタイリング組成物中に使用される他の添加剤は、所望のヘアスタイリング組成物のタイプに依存する。他の添加剤としては、例えば、1以上の芳香剤；加水分解されたシルクタンパク質および加水分解された小麦タンパク質のような加湿剤 (moisturizer)；パンテノールのようなデタングリング剤 (detangling aid)；コンディショニング剤 (米国特許第5164177号がコンディショニング剤の一般および具体的な詳細のために参照される。)；乳化

剤；帯電防止剤；抽出物 (extracts)；タンパク質；ビタミン；染料；ティント (tint)；着色剤；UV保護剤；および腐蝕防止剤が含まれる。他の添加剤は、典型的には、ヘアスタイリング組成物の0.005~5%、より好ましくは0.01~1%を構成する。

【0038】ヘアスタイリング組成物に適する、追加の他の添加剤、追加の界面活性剤、溶媒、他の保存剤、および増粘剤がCosmetics Toiletries Fragrances Association (CFTA), Washington D. C. によって出版されたInternational Cosmetic Ingredients Dictionary, 5th Edition, 1993に記載されている。

【0039】実施例1-4Aは、本発明の髪固定樹脂ポリマーの代表のポリマー組成物の製造を記載し、比較例を含む。全ての比率、部およびパーセントは、他に明示されない限りは、重量比率、重量部および重量%であり、全ての使用された試薬は、他に明示されない限りは、良好な商業品質のものである。実施例中に記載されるモノマー、乳化剤および他の物質の略語は表1に示される。髪固定樹脂モノマー単位組成/乳化剤の情報が表2にまとめられている。

【0040】

【表1】

表1

BA	ブチルアクリレート
IBOA	イソボルニルアクリレート
IBOMA	イソボルニルメタアクリレート
MMA	メチルメタアクリレート
HEMA	ヒドロキシエチルメタアクリレート
MAA	メタアクリル酸
IA	イタコン酸
DDM	ドデシルメルカプタン
SLS	ラウリル硫酸ナトリウム
PPE-1	トリデシルオキシポリ(エチレンオキシド) ₈ ホスフェート(5545)モノジエステル
PPE-2	トリデシルオキシポリ(エチレンオキシド) ₁₀ ホスフェート(6040)モノジエステル
PPE-3	1-オクチルフェノキシポリ(エチレンオキシド) ₁₂ ホスフェートモノエステル

【0041】

【表2】

表 2

ポリマー番号	髪固定樹脂組成
1	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1
1 A - 比較例	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - SLS
1 B	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-2
1 C	25 BA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-3
2 - 比較例	25 BA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS*
2 A	25 BA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - PPE-1*
3 - 比較例	18 BA/7 IBOA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - SLS
3 A	18 BA/7 IBOA/47 MMA/10 HEMA/18 MAA - PPE-1
4 - 比較例	21 BA/4 IBOMA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - SLS
4 A	21 BA/4 IBOMA/47 MMA/10 HEMA/13 MAA/5 IA - PPE-1

【0042】表3に示された腐食特性データは、同じ系ポリマー組成物について、3人の異なる観察者により、3つの異なる缶について目視により評価したものである。これは、特定のポリマー/乳化剤組成についてそれぞれ9回の観察を行ったことになる。腐食性の評価の平均と標準偏差を示した。実施例5は、異なる髪固定樹脂組成物を評価するために用いられた腐食性試験方法について記載する。目視の腐食性評価は以下の基準によった。

腐食なし = 0
 若干腐食あり = 1
 中程度の腐食 = 3
 激しい腐食 = 5

【0043】異なる髪固定樹脂配合物に対する腐食性の比較は、組成物のpHが同様、すなわちpHの差が+/-0.5、好ましくは+/-0.2以内である場合にのみ有効である。pHが約8よりも小さくなるに従って、全体の腐食性の程度が大きくなり、ポリマー/ホスフェートエステル乳化剤組成物とポリマー/スルフェート乳化剤組成物との差は拡大する。pHが9に近づくにつれて全体の腐食性の程度は一般に減少する。しかし、ホスフェートエステル乳化剤を使用して調製されたポリマー組成物とスルフェート乳化剤を使用して調製されたポリマー組成物との間には観察可能な顕著な相違が依然として存在する。たとえば、SLSを使用して調製されたエマルジョンポリマーとホスフェートエステル乳化剤を使用して調製されたエマルジョンポリマーとの腐食性の差(ΔC)は、ポリマー組成物1、2、および3に関して、+0.4から+4の範囲である(表3)。

【0044】エアロゾルヘアスタイリング組成物は、5

から10、好ましくは6から9.5、より好ましくは7から8.5のpHを有する。8.5以上のpHを有する組成物については、髪固定樹脂の組成によるが、エアロゾル容器内では腐食は一般に大きな問題ではない。しかし、pHが高くなると、髪固定樹脂が可塑化され、髪固定樹脂の全体の特性が損なわれる場合がある。これは、高温度におけるカール保持性を低下させ、髪の上の樹脂フィルムの堅さを低下させ、粘着性を増加させる。スルフェートおよびスルホネート乳化剤のような、髪固定樹脂配合物の残査はpHに関わりなく腐食を促進する場合がある。そのため、ヘアスタイリング組成物中の髪固定樹脂を中和しすぎることなく(すなわちpHをあげずに)、ヘアスタイリング配合物中に溶解し、または分散させることができ、良好なシャンプー除去性を与えるpHでエアロゾルヘアスタイリング組成物を配合できることは、有利な事項である。本発明にかかる方法で調製された髪固定樹脂を使用すると、髪固定樹脂のヘアスタイリング性能を損なうことなく広いpH範囲で改良された耐腐食性を得ることができ、ヘアスタイリング組成物の配合者は公知の腐食防止剤の使用量を少なくすることができ、髪固定樹脂の性能への悪影響を少なくすることができる。

【0045】ポリマー組成物1-4に基づく髪固定樹脂のヘアスタイリング性能、たとえばカール保持性、堅さ、乾燥時間、粘着性、およびフィルムの透明性は、ポリマー調製時に使用される乳化剤により影響されない。

【0046】

【表3】

表 3

ポリマー組成物	腐食性評価	標準偏差	pH	ΔC**
1	0.2	0.3	8.7	+1.2
1 A-比較例	1.4	0.6	8.7	-
1 B	0.2	0.1	8.8	+1.2
1 C	0.4	0.25	8.9	+1.0
2-比較例	4.3	0.85	7.3	-
2 A	2.2	0.9	7.2	+2.1
2-比較例	4.0*	0.0	6.4	-
2 A	0.0*	0.0	6.5	+4.0
3-比較例	0.7	0.8	8.8	-
3 A	0.3	0.2	8.4	+0.4
4 A	1.2	0.3	8.8	-
4-比較例	0.8	0.9	8.8	-

* 6回の観察の平均。他は、9回の観察の平均。

** SLS ポリマーとホスフェートエステルポリマーとの腐食性評価の差。

【0047】実施例1

オーバーヘッドスターラー、凝縮器、窒素アダプターおよび熱電対を装備された3リットルの四つ首丸底フラスコに43.5グラム(g)のイタコン酸(IA)粉末、255.0gの脱イオン水および8.5gの25%(水中)のアンモニア塩としての混合リン酸エステル乳化剤(1つの基あたり平均6つのエチレンオキシド単位を有する、リン酸の、モノトリデシルオキシポリ(エチレンオキシド)およびジトリデシルオキシポリ(エチレンオキシド)エステルの55/45重量比混合物[表1のPPE-1; Rhodafac RS-610AとしてRhône-Poulencから入手可能; RhodafacはRhône-Poulencの商標である。])が添加された。窒素を流しながら、反応器および内容物は83℃に加熱され、17.5gの脱イオン水中の2.2gの過硫酸アンモニウムの開始剤溶液が、攪拌下に添加された。開始剤溶液が充填された後、388gの脱イオン水、12.75gの混合リン酸エステル乳化剤、408.9gのメチルメタアクリレート(MMA)、217.5gのブチルアクリレート(BA)、87gのヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA)、113.1gのメタアクリル酸(MAA)および11.0gのn-ドデシルメルカプタン(DDM)を含むモノマーエマルジョンから、50gのモノマーエマルジョンが反応器に充填された。次いで、温度を83℃に維持しつつ、残りのモノマーエマルジョンが120分にわたり供給された。0.73gの過硫酸アンモニウムおよび79.0gの脱イオン水を含む、共供給される開始剤溶液がモノマーエマルジョンと同時に120分にわたり徐々に添加された。

【0048】モノマーエマルジョンおよび開始剤供給が完了した後、反応混合物は硫酸鉄(II)、t-ブチルヒドロペルオキシド、過硫酸アンモニウムおよびd-イソアスコルビン酸の混合物で「チェイス」され、残モノ

マー量を低減させた。次いで、反応混合物は室温に冷却され濾過された。得られたポリマーの組成は、47MMA/25BA/10HEMA/13MAA/5IAであった。PPE-1乳化剤の量は、全モノマー重量に基づいて0.6%であった。

【0049】実施例1A(比較例)

エマルジョンポリマー組成物が、使用された界面活性剤とモノマーに基づくその全量を除き、実施例1の方法に従って、再度製造された。ラウリル硫酸ナトリウム(28%水性溶液)が初期反応充填物の一部として8.5g、モノマーエマルジョンの一部として4.25g充填された。

【0050】実施例1B-4A

さらなるエマルジョンポリマー組成物(1B、1C、2-比較例、2A、3-比較例、3A、4-比較例、および4A)を実施例1または1Aと同様にして調製した。使用したモノマー組成と乳化剤を表2に示す。

【0051】実施例5 腐食試験の方法

DuPont Closed Cell Galvanic試験(Spray Technology & Marketing, M. E. Boulden, 1993年4月に記載されている)に基づいて、水性エアロゾル缶の腐食性のスクリーニングテストが行われた。この試験は長期間での腐食安定性の良好な予測を提供する。ガルバニック腐食(galvanic corrosion)の評価は、周囲温度で96時間、65から70部のジメチルエーテル噴射剤と30から35部の濃縮物を含む、錫メッキ缶を使用して行われた。濃縮物は、得られるヘアスタイリング組成物中で、濃縮物と噴射剤の合計重量に基づいて総固形分5%となるような量の髪固定樹脂からなっていた。腐食性の数値評価は、たとえば接合部、底、壁、継ぎ目、およびドーム部(dome)のような、缶の内部全体にわたる目視評価である。

フロントページの続き

(72)発明者 アンドレア・クロードット・キーナン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19462,
プリマス・ミーティング, スクールハウ
ス・レーン・4027

(72)発明者 カーティス・シュワルツ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002,
アンブラー, エッジウッド・ドライブ・
437

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.